



## **Versagensverhalten plasmagespritzter Mg-Al-Spinell-Schichten unter Thermozyklierung**

Svenja Maria Ebert





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)  
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

# **Versagensverhalten plasmagespritzter Mg-Al-Spinell-Schichten unter Thermozyklierung**

Svenja Maria Ebert

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 166

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-853-2



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
D-52425 Jülich  
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2013

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 166

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2013)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-853-2

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

## Kurzfassung

Eine Möglichkeit den Wirkungsgrad in Gasturbinen zu steigern, ist der Einsatz von Einlaufschichten. Läuft die Turbine zum ersten Mal an, so laufen die Schaufeln, die sich aufgrund von Temperatur und Fliehkraft ausdehnen, in die Beschichtung ein. Somit werden Leckagen der strömenden Gase in der Turbine minimiert. Folglich ermöglichen Einlaufschichten entscheidende Vorteile, wie z. B. einen verbesserten Wirkungsgrad und geringeren Brennstoffverbrauch. Diese Arbeit entstand im Rahmen eines Industrieprojektes mit Rolls-Royce Deutschland. Bei den auf ihre Zyklierfähigkeit getesteten Einlaufschichtsystemen handelte es sich um Mehrschichtsysteme, bestehend aus einer Vakuum plasmagespritzten Korrosionsschutz- bzw. Haftvermittlerschicht (BC - Bondcoat) und einer keramischen Wärmedämmschicht (TBC - thermal barrier coating) als Doppelschichtsystem auf einem Substrat aus einer Superlegierung. Das atmosphärisch plasmagespritzte Doppelschichtsystem bestand aus einer Y-stabilisierten-Zirkonoxidschicht und einer Mg-Al-Spinell-Schicht. Es ließen sich bei der Zyklierung mit Brenner unter Temperaturgradient zwei Schädigungsarten unterscheiden. Zum einen kam es zu einem Abplatzen in der Nähe des Interfaces YSZ / Mg-Al-Spinell oder zum anderen zu einem Abplatzen oberflächennaher Bereiche, je nach den eingesetzten Plasmaspritzbedingungen. Ziel der Arbeit war die Klärung dieser Versagensmechanismen. Durch Analyse der Mikrostruktur wurde zunächst der Phasenbestand nach der Beschichtung und Zyklierung bestimmt. Während der Zyklierung wird thermische Energie zugeführt und es kommt bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichem Pulver zur Ausbildung des thermodynamischen Gleichgewichtes unter Bildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (CaO als Verunreinigung im Pulver). Im Laufe der Heizphase der Zyklierung bildet sich an der Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Schicht eine dichte Schicht aus. Diese besteht aus Mg-Al-Spinell und einzelnen  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nadeln. Nach durchgeführten Spannungsberechnungen steht die Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Schicht während der Heizphase unter Druckspannung. Experimente in einer Heißpresse bestätigten die Auswirkungen von Druckspannung auf die Verdichtung. Unterhalb dieser dichten Schicht entstehen während der Zyklierung Risse. Als Ursache für die Rissentstehung und als Folge das lamellare Abplatzen von der Oberfläche kann das Erreichen der kritischen Energiefreisetzungsrates im Schichtsystem angesehen werden. Im Laufe der Übertragung der Beschichtung in die Industrie wurden die Spritzparameter an die Anforderungen der industriellen Schichtherstellung angepasst. Die Ergebnisse der Arbeit legen nahe, dass bei zu niedrigen Beschichtungstemperaturen ( $<200^\circ\text{C}$ ) eine zu geringe Haftung zwischen den einzelnen Splats der Mg-Al-Spinell-Schicht auftritt. Dadurch können Risse in der Nähe des YSZ / Mg-Al-Spinell-Interfaces wachsen, die schließlich zum großflächigen Abplatzen der Schicht führen.

## Abstract

One possibility to increase the efficiency in gas turbines is the application of abradable coatings. The housing from the inside is coated with special, high temperature resistant ceramics. Thermal loadings and the centrifugal force causes the turbine to expand. The blade tips drive into the liners. This minimizes the clearance distance between the rotating blade tips and the stationary components, which leads to increases in efficiency and reductions in fuel consumption. The presented work grew out of the collaboration with Rolls-Royce Deutschland. The cycling behaviour of a multilayer system was tested. Disc-shaped Inconel738-substrates were coated with a vacuum plasma-sprayed bondcoat and a double-layer ceramic system.

The ceramic system was atmospheric plasma-sprayed and consisted of a yttria-stabilised-zirconia (YSZ) layer and a Mg-Al-spinel layer. The cycling was carried out with a gas burner and thermal gradient from surface to bottom. Two different failure mechanisms were observed for the Mg-Al-spinel layer. On the one hand the coating spalled off at the interface between YSZ and Mg-Al-spinel. On the other hand only a spalling on top of the Mg-Al-spinel layer was found. A dependence on the spraying parameters was observed.

Goal of the presented work was the clarification of these failure mechanisms. First of all the microstructure after spraying and cycling was analysed. For an alumina rich spinel the thermal cycling and thermal energy leads to the formation of three different phases in thermal equilibrium: Mg-Al-spinel,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CaO as contamination in the powder). During the heating time of the cycling a dense layer at the surface of the Mg-Al-spinel coating is formed. This layer consists of Mg-Al-spinel and CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> needles. Stress calculations were carried out, which show that the surface of the Mg-Al-spinel coating is under compression stress during heating. Hot pressing experiments confirmed the compression stress as a cause for the densification. Under this dense layer cracks are formed during cycling, which are the reason for the spalling. Crack formation under the dense layer takes place, when the energy release rate stored in the coating system reaches the critical value.

The transfer of the spraying in the industry required new spraying parameters for coating of real engine parts. In the context of this work it was found out, that a coating temperature under 200°C seems to be too low for a good connection between the Mg-Al-spinel splats inside the coating. The coating spalls close to the interface between YSZ and Mg-Al-spinel.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>II</b>
<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung und Problemstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Aufbau von Einlaufschichten und verwendete Materialien .....</b>	<b>7</b>
<b>3 Versagen von WDS-Systemen.....</b>	<b>17</b>
3.1 Versagen aufgrund der Bildung eines thermisch aufgewachsenen Oxids (TGO).....	17
3.2 Phasenumwandlungen.....	19
3.3 Sintern der Wärmedämmschichten .....	19
3.4 Wärmespannungen.....	21
3.5 Substratkrümmung.....	22
<b>4 Experimentelle Methoden zur Herstellung und Charakterisierung der     verwendeten Schichtsysteme .....</b>	<b>23</b>
4.1 Thermisches Spritzen .....	23
4.2 Partikeldiagnostik.....	29
4.2.1 Accuraspray-g3 Diagnostik System .....	29
4.2.2 DPV-2000 Diagnostik System .....	29
4.3 Thermozyklisierung und Schallemissionsprüfung .....	31
4.4 Materialographische Präparation .....	35
4.5 Schichtcharakterisierung.....	36
4.5.1 Physikalische Prüfmethode n .....	36
4.5.2 Mikroskopische Prüfmethode n .....	41
4.5.3 Mechanische Prüfmethode n.....	44
<b>5 Pulversynthese, Analyse der verwendeten Pulver und as-sprayed     Schichten .....</b>	<b>49</b>
5.1 Pulversynthese und Pulvercharakterisierung .....	49
5.1.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -reiche Mg-Al-Spinell-Pulver.....	50
5.1.2 Stöchiometrisches Mg-Al-Spinell-Pulver .....	50
5.2 Schichtcharakterisierung nach atmosphärischem Plasmaspritzen .....	51
5.2.1 Chemische Zusammensetzung und Strukturerläuterung .....	51
5.2.2 Charakterisierung mittels physikalischer, mikroskopischer und mechanischer Methoden .....	56

<b>6</b>	<b>Schichtcharakterisierung nach Thermozyklisierung: Schadensbild im oberflächennahen Bereich .....</b>	<b>67</b>
<b>7</b>	<b>Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung.....</b>	<b>75</b>
7.1	Einfluss der Pulverzusammensetzung .....	75
7.2	Betrachtung der Magnesiumabdampfung als Ursache für die Bildung der dichten Schicht .....	81
7.3	Ofenauslagerung und Zyklisierung im Vergleich .....	82
7.4	Einfluss des Substrates.....	84
7.4.1	WHIPOX-Substrat .....	84
7.4.2	Zyklisierung von freistehenden Mg-Al-Spinell-Schichten .....	90
7.5	Berechnung der Mismatchspannung im Schichtverbund.....	98
7.5.1	Temperaturfeld .....	102
7.5.2	Spannungsfeld ohne Krümmung .....	103
7.5.3	Spannungsfeld mit Krümmung .....	106
7.5.4	Einfluss der Materialparameter auf die Spannungsverteilung .....	112
7.5.5	Spannungsberechnung während der Abkühlung .....	113
7.5.6	Spannungsberechnung während der Aufheizphase .....	116
7.6	Ofenauslagerung in der Heißpresse.....	118
7.7	Schallemissionsprüfung zur Bestimmung des Versagenszeitpunktes .....	125
7.8	Abschätzung und Beurteilung der Energiefreisetzungsraten .....	129
<b>8</b>	<b>Schädigung in der Nähe des Interfaces YSZ / Mg-Al-Spinell .....</b>	<b>129</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>139</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>143</b>
<b>11</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>151</b>
11.1	Kröger-Vink-Notation .....	151
11.2	Optimierung der Spritzbedingungen für das stöchiometrische Mg-Al-Spinell-Pulver (AMO 318 I) .....	151
11.3	Drei-Punkt-Biegeversuche.....	157
11.4	Energiefreisetzungsraten, Spannungen: Inconel738-System, WHIPOX-System .....	159

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen ( <b>a</b> tmospheric <b>p</b> lasma <b>s</b> praying)
AS	Lichtbogenspritzen ( <b>a</b> rc <b>s</b> praying)
As-sprayed	Bezeichnung einer Schicht nach dem Spritzprozess
BC	Haftvermittlerschicht ( <b>B</b> ond <b>c</b> oat)
CAEP	<b>C</b> ommittee on <b>A</b> viation <b>E</b> nvironmental <b>P</b> rotection
E3E	E3E steht für „ <b>E</b> fficiency“ (Effizienz), „ <b>E</b> nvironment“ (Umwelt) und „ <b>E</b> conomy“ (Wirtschaftlichkeit).
EB-PVD	Elektronenstrahlverdampfen ( <b>e</b> lectron- <b>b</b> eam <b>p</b> hysical <b>v</b> apor <b>d</b> eposition)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <b>e</b> nergy <b>d</b> ispersive <b>X</b> -ray spectroscopy)
FS	Flammspritzen ( <b>f</b> lame <b>s</b> praying)
FSZ	Vollstabilisiertes Zirkonoxid ( <b>f</b> ully <b>s</b> tabilized <b>z</b> irconia)
HPC	Hochdruckkompressor ( <b>h</b> igh <b>p</b> ressure <b>c</b> ompressor)
HPT	Hochdruckturbine ( <b>h</b> igh <b>p</b> ressure <b>t</b> urbine)
HVOF	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen ( <b>h</b> igh <b>v</b> elocity <b>o</b> xy <b>f</b> uel)
IN738	Polykristalline Nickel-Basis-Superlegierung, Inconel738
IPT	Mitteldruckturbine ( <b>i</b> ntermediate <b>p</b> ressure <b>t</b> urbine)
LPC	Niederdruckkompressor ( <b>l</b> ow <b>p</b> ressure <b>c</b> ompressor)
LPT	Niederdruckturbine ( <b>l</b> ow <b>p</b> ressure <b>t</b> urbine)
Mg-Al-Spinell	Magnesium-Aluminium-Spinell
PSZ	Teilstabilisiertes Zirkonoxid ( <b>p</b> artly <b>s</b> tabilized <b>z</b> irconia)
TGO	Thermisch gewachsenes Oxid ( <b>t</b> hermally <b>g</b> rown <b>o</b> xide)
VPS	Vakuum Plasmaspritzen ( <b>v</b> acuum <b>p</b> lasma <b>s</b> praying)
WDS (TBC)	<b>W</b> ärmedämmschicht ( <b>t</b> hermal <b>b</b> arrier <b>c</b> oating)
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie ( <b>w</b> ave-length <b>d</b> ispersive <b>X</b> -ray spectroscopy)
WHIPOX® + RBAO	<b>W</b> ound <b>H</b> ighly <b>P</b> orous <b>O</b> xide Ceramic Matrix Composite + <b>R</b> eaction <b>B</b> onded <b>A</b> luminium <b>O</b> xide
XRD	Röntgendiffraktometrie ( <b>X</b> -ray <b>d</b> iffraction)
YSZ	<b>Y</b> ttrium-stabilisiertes <b>Z</b> irkonoxid ( <b>Y</b> ttria <b>s</b> tabilized <b>z</b> irconia)

$\alpha$	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	1/K
$\beta$	Numerischer Faktor, $\beta = 1.034$ für den Berkovich-Indentor, $\beta = 1.012$ für den Vickers-Indentor	[-]
$\gamma$	Oberflächenspannung des Quecksilbers	[N/m]
$\delta$	Gemessene Wegänderung am kalten Ende des Messstempels	[ $\mu\text{m}$ ]
$\delta_a$	Thermische Ausdehnung der Probe	[ $\mu\text{m}$ ]
$\delta_{\text{Biegung}}$	Durchbiegung	[ $\mu\text{m}$ ]
$\delta_s$	Sinterschrumpf der Probe ( $\delta_s < 0$ )	[ $\mu\text{m}$ ]
$\delta_{\text{Rohr}}$	Thermische Ausdehnung des Halterungsrohrs	[ $\mu\text{m}$ ]
$\delta_{\text{Stempel}}$	Thermische Ausdehnung des Messstempels	[ $\mu\text{m}$ ]
$\varepsilon(\lambda)$	Emissivität	[-]
$\varepsilon_G$	Gitterdehnung	[-]
$\varepsilon_{\varphi\psi}$	Dehnung	[-]
$\varepsilon^\alpha$	Thermische Dehnung	[-]
$\varepsilon^e$	Elastische Dehnung	[-]
$\varepsilon_0$	Gesamtdehnung des Systems	[-]
$\eta$	Viskosität	[Pa · s]
$\theta$	Benetzungswinkel	[°]
$\theta_0$	Bragg-Winkel	[°]
$\kappa$	Krümmung	[1/ $\mu\text{m}$ ]
$\lambda$	Wellenlänge	[m]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	[W/(m · K)]
$\nu$	Poisson-Zahl der Probe	[-]
$\nu_i$	Poisson-Zahl Indentor	[-]
$\rho_0$	Theoretische Materialdichte	[g/mm <sup>3</sup> ]
$\rho$	Dichte des Materials	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Spannung	[MPa]
$\varphi$	Mittelpunktswinkel	[rad]



$\varphi, \psi$	Winkel	[°]
$a_s$	Adsorption	[m <sup>2</sup> /g]
$A$	Fläche	[m <sup>2</sup> ]
$A_{N_2}$	Platzbedarf für ein N <sub>2</sub> -Adsorbatmolekül ( $16,2 \cdot 10^{-20}$ m <sup>2</sup> )	[m <sup>2</sup> ]
$A_{spez}$	Spezifische Oberfläche	[m <sup>2</sup> /g]
$b$	Kreisbogen	[μm]
$c$	Lichtgeschwindigkeit (299792458 m/s)	[m/s]
$d$	Schichtdicke	[μm]
$d_E$	Mittlere Diagonalenlänge des Eindrucks	[m]
$d_{hkl}$	Netzebenenabstand	[m]
$d_Q$	Porendurchmesser der mit Quecksilber gefüllten Poren	[μm]
$D_0$	Gitterabstand vor Dehnung	[m]
$D_\psi$	Gitterabstand nach Dehnung	[m]
$E$	E-Modul des Materials	[Pa]
$E_i$	E-Modul Indentor	[Pa]
$E_r$	Reduzierter elastischer Modulus	[Pa]
$F$	Aufgebrachte Kraft / Last	[N]
$\Delta g$	Einwaage	[g]
$G$	Energiefreisetzungsrate	[J/m <sup>2</sup> ]
$h$	Planksches Wirkungsquantum ( $6,63 \cdot 10^{-34}$ J · s)	[J · s]
$h_0$	Höhe der Probe vor dem Temperaturprogramm bei Raumtemperatur	[μm]
$h(t)$	Höhe der Probe in Abhängigkeit von der Zeit	[μm]
$dh$	Verformungsdifferenz	[m <sup>2</sup> ]
$\Delta h$	Druckunterschied	[m]
$HV(F)$	Vickershärte	[-]
$I(T)$	Vom Pyrometer gemessene Intensität	[W/m <sup>2</sup> ]

$k$	Boltzmann Konstante ( $1,38065 \cdot 10^{-23}$ J/K)	[J/K]
$L$	Länge	[ $\mu\text{m}$ ]
$L_0$	Ausgangslänge	[ $\mu\text{m}$ ]
$\Delta L$	Längenänderung	[ $\mu\text{m}$ ]
$m_{\text{Adsorbens}}$	Einwaage des Katalysators (Adsorbens)	[g]
$M_{\text{As}}$	Spektrale spezifische Ausstrahlung	[W/m <sup>3</sup> ]
$n$	Ganzzahliges Vielfaches	[-]
$n_{\text{Mon}}$	Monolagenkapazität	[-]
$N_A$	Anzahl der Moleküle	[-]
$\rho$	Offene Porosität	[%]
$P$	Druck	[MPa]
$dP$	Druckdifferenz	[Pa]
$Q$	Wärmestrom	[W]
$R$	Radius	[ $\mu\text{m}$ ]
$R(\lambda)$	Abschwächung des Pyrometersignals durch Optik etc.	[1]
$\Delta s_{\text{Lichtschranke}}$	Abstand der beiden Lichtschranken	[m]
$\Delta s_{\text{Sensor}}$	Abstandsdifferenz der Quelle zu zwei Sensoren	[m]
$S$	Elastische Steifigkeit	[N]
$t$	Zeit	[s]
$\Delta t$	Zeitdifferenz	[s]
$T_{\text{Oberfläche}}$	Temperatur auf der Oberfläche der Probe, gemessen mit Pyrometer	[°C]
$T_{\text{Interface, Keramik}}$	Temperatur am Interface zwischen YSZ und Mg-Al-Spinell	[°C]
bzw. $T_{\text{cer}}$		
$T_{\text{Interface, Bondcoat}}$	Temperatur am Interface zwischen Bondcoat und YSZ	[°C]
$T_{\text{Interface, Substrat}}$	Temperatur am Interface zwischen Substrat und Bondcoat	[°C]
$T_{\text{Substrat}}$	Temperatur im Substrat, gemessen mit Thermoelement	[°C]
$T_{\text{Extern}}$	Temperatur auf der Unterseite des Substrates	[°C]
$T_{\text{Beschichtung}}$	Temperatur im spannungsfreien Zustand (Beschichtungstem-	[°C]

peratur);  $T=280^{\circ}\text{C}$  für die Beschichtung auf Inconel738-Substrat bzw.  $T=250^{\circ}\text{C}$  für die Beschichtung auf WHIPOX. Unterschied der Temperaturen durch unterschiedliche Spritzbedingungen.

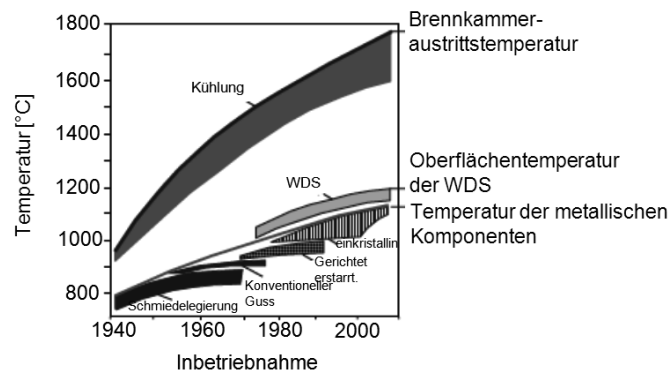
$T_{\text{heiß}}$	Temperatur während der Heizphase	$[^{\circ}\text{C}]$
$T_{\text{kühl}}$	Temperatur während der Kühlphase	$[^{\circ}\text{C}]$
$T(t)$	Temperatur als Funktion der Zeit	$[^{\circ}\text{C}]$
$\Delta T$	Temperaturdifferenz zwischen Ausgangs- und Endtemperatur	$[^{\circ}\text{C}]$
$\Delta T(z)$	Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur an der Stelle $z$ und der Temperatur im spannungsfreien Zustand.	$[^{\circ}\text{C}]$
$v$	Geschwindigkeit	$[\text{m/s}]$
$V_{\text{spez}}$	Spezifisches Porenvolumen	$[\text{mm}^3/\text{g}]$
$U$	Elastisch gespeicherte Energie	$[\text{J}]$
$z$	Schichtdicke	$[\mu\text{m}]$



## 1 Einleitung und Problemstellung

Gasturbinen werden als Wärmekraftmaschinen stationär in Kraftwerken oder in Flugzeugtriebwerken eingesetzt. In einer Wärmekraftmaschine [1], [2] wird Treibstoff verbrannt, dabei wandelt sich die chemische Energie des Treibstoffs in mechanische und schließlich elektrische Energie um.

Der Wirkungsgrad einer Gasturbine lässt sich nach dem Brayton Kreisprozess durch die Erhöhung der Gaseintrittstemperatur steigern. Um die Effizienz der Turbinen zu steigern, werden seit den 40er Jahren neue Materialien für den Grundwerkstoff entwickelt. Thermisch besonders hoch belastet sind die Laufschaufeln an der Gaseintrittsseite der Turbine. Außerdem werden die Schaufeln durch die hohen Fliehkräfte und hochkorrosiven Medien belastet. Konventionell hergestellte Schaufeln weisen Schwachstellen an den Korngrenzen auf. Gerichtet erstarrte Legierungen stellen eine Verbesserung dar, da sie keine Korngrenzen quer zur Belastungsrichtung aufweisen. Einkristalline Nickelbasis-Legierungen stellen eine weitere Verbesserung dar, da bei ihnen die Korngrenzenbildung vollständig unterdrückt ist. Für Gasturbinenkomponenten, die sehr hohen Temperaturen ausgesetzt sind, werden z. B. polykristalline Ni-Basis-Superlegierungen verwendet, da ein Einsatz von Einkristall-Legierungen mit sehr hohen Kosten verbunden ist. Daher werden diese nur für die heißesten Teile der Turbine, dies bedeutet für die erste Reihe der Schaufeln und eventuell die Brennkammer, eingesetzt. Eine unbeschichtete Nickel-Basis-Superlegierung kann bis zu einer Gaseintrittstemperatur von 1200°C betrieben werden. Durch eine innere Kühlung der Schaufeln liegt dabei die maximale Temperatur in der Schaufel bei 1000°C. Die Gaseintrittstemperatur lässt sich durch eine zusätzliche Beschichtung der Schaufeln mit Wärmedämmschichten (WDS) weiter erhöhen [Abb. 1] [1], [2].



**Abb. 1:** Historische Entwicklung von Turbinenwerkstoffen und Brennkammeraustrittstemperaturen (nach [3]).

## 1 Einleitung und Problemstellung

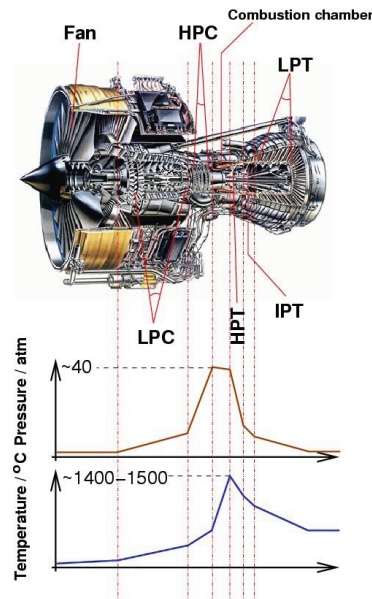
---

Das Beschichtungssystem besteht in der Regel aus einer ca. 150 µm dicken MCrAlY-Schicht (M=Ni, Co), welche als Korrosionsschutz und als Haftvermittlerschicht (BC - Bondcoat) für die Keramiksicht dient, und einer ca. 300 µm dicken Yttrium-stabilisierten Zirkonoxid-Schicht (YSZ) [1]. Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) kann jedoch in der Langzeitanwendung nicht bei Temperaturen oberhalb 1200°C verwendet werden, da es zu Phasenumwandlungen kommt. Dies ist mit der Gefahr der Rissbildung verbunden [1]. Um die Gaseintrittstemperatur weiter zu steigern und somit den Wirkungsgrad zu erhöhen, ist die Entwicklung neuer Materialien nötig. Diese Materialien sollten die guten Eigenschaften des YSZ (niedrige Wärmeleitfähigkeit, hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient) mit einer verbesserten Phasen- und Sinterstabilität verbinden. Vaßen stellt in [4] neue Materialien aus dem Bereich der Perowskite und Pyrochlore vor.

Eine weitere Möglichkeit, um den Wirkungsgrad in Gasturbinen zu steigern, ist der Einsatz von Einlaufschichten. Die vorliegende Arbeit entstand am Forschungszentrum Jülich im Rahmen eines Industrieprojektes mit Rolls-Royce Deutschland. Ziel dieses Projektes war die Weiterentwicklung von Einlaufschichten für die Hochdruckturbine in Fluggastriebwerken.

Rolls-Royce Deutschland mit Sitz in Dahlewitz ist das Zentrum für die Herstellung von zweiwelligen („Two-shaft“) Triebwerken für Business- und Regional-Flugzeuge mit 150 Sitzplätzen [5].

Ein zweiwelliges („Two-shaft“) Triebwerk ist die einfachste Möglichkeit ein Flugzeugtriebwerk aufzubauen (Beispiel für ein zweiwelliges Triebwerk: BR700-Serie siehe [6]). Das Triebwerk besteht aus einem Kompressor, der durch eine über zwei Wellen verbundene Turbine angetrieben wird. Die Luft wird auf ihrem Weg in Richtung der Brennkammer („combustion chamber“) komprimiert, wobei die Kompressorschaukeln („compressor blades“) immer kleiner werden. Im Interesse der Effizienz ist es nötig, dass die kleineren Schaufeln („blades“) schneller rotieren als der Fan am Anfang des Kompressors. Dies wird erreicht indem der Kompressor und die Turbine aufgeteilt werden: zunächst ein Niederdruckkompressor (LPC „low pressure compressor“), der über eine Welle mit einer Niederdruckturbine (LPT „low pressure turbine“) verbunden ist, und als zweites ein Hochdruckkompressor (HPC „high pressure compressor“), der ebenfalls über eine Welle mit einer Hochdruckturbine (HPT „high pressure turbine“) verbunden ist [7]. Zum Aufbau von Triebwerken mit Druck- und Temperaturverläufen am Beispiel des Trent 800 Triebwerkes von Rolls-Royce siehe [Abb. 2]. Beim Trent 800 Triebwerk handelt es sich allerdings um ein dreiwelliges Triebwerk. Bei diesem sind zusätzlich zu den genannten Elementen eines zweiwelligen Triebwerkes, eine Mitteldruckturbine und ein Mitteldruckkompressor eingebaut, die erneut über eine Welle miteinander verbunden sind.



**Abb. 2:** Triebwerksaufbau, Druck und Temperaturverlauf, als Beispiel an einem dreiweligen Triebwerk (Rolls-Royce Trent 800). Niederdruckkompressor (LPC „low pressure compressor“), Hochdruckkompressor (HPC „high pressure compressor“), Hochdruckturbine (HPT „high pressure turbine“), Mitteldruckturbine (IPT „intermediate pressure turbine“), Niederdruckturbine (LPT „low pressure turbine“) [8]. Heutige Gaseintrittstemperaturen in der Turbine liegen bei 1600-1700°C.

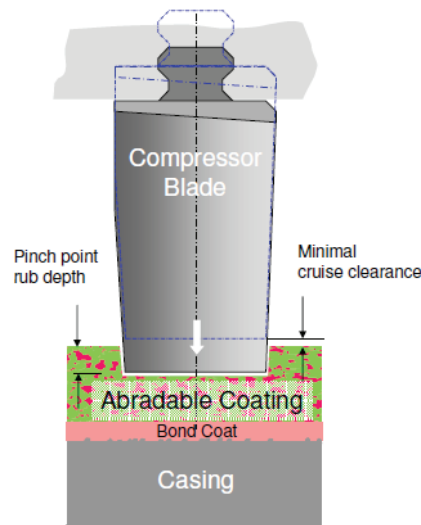
Das „Core“-Triebwerk, welches im Rahmen des E3E-Programms entwickelt wurde, dient als Basis für eine neue Generation von Turbinen. E3E steht hierbei für „Efficiency“ (Effizienz), „Environment“ (Umwelt) und „Economy“ (Wirtschaftlichkeit). Das E3E-Programm begann 1999 in Zusammenarbeit mit elf deutschen und zwei chinesischen Universitäten und bestand zunächst aus der Konzeption des allgemeinen Prinzips eines neuen kostengünstigeren Triebwerks. Seit 2003 werden die Forschungsergebnisse im „Core“-Triebwerk angewendet. Ziel des Projektes ist die ca. 15 %ige Treibstoffreduzierung im Vergleich zu den zurzeit eingesetzten Triebwerken. Gleichzeitig soll versucht werden, die Herstellungskosten um 30 % zu reduzieren und das Schub zu Gewicht Verhältnis um 25 % zu verbessern. Im Hinblick auf den Ausstoß von  $\text{NO}_2$  soll der CAEP/6 Grenzwert (Festlegung des internationalen Stickoxidgrenzwertes [9], CAEP: „Committee on Aviation Environmental Protection“) um 45 % unterschritten werden. Um diese Ziele erreichen zu können, wurden ein neunstufiger Hochdruckkompressor („nine-stage high-pressure compressor“), eine Brennkammer mit Stufen („staged combustor“) und eine Hochdruckturbine ohne Deckband („shroudless high-pressure turbine“) in das neue Triebwerk eingebaut [5]. Da sich diese Dissertation mit der Entwicklung von Wärmedämmschichten für Fluggasturbinen beschäftigt, soll an dieser Stelle näher auf die „shroudless high-pressure turbine“ eingegangen werden. Für weitere Informationen zum eingesetzten „staged combustor“ und „nine-stage high-pressure compressor“ siehe [5], [10].



## 1 Einleitung und Problemstellung

---

Zur Reduzierung der Schaufel-Anzahl, zur Gewichtsersparnis und somit zur Kostenreduzierung wurde das Deckband entfernt. Dieses ringförmig geformte Bauteil befindet sich normalerweise über den rotierenden Schaufeln und verhindert ein Vorbeiströmen von Luft auf Kosten der Effizienz. Der Nachteil dieses Rings ist, dass die Schaufeln nicht weit voneinander entfernt sein dürfen, da es ansonsten aufgrund der hohen Zentrifugalkräfte zu einer Ablösung des Rings kommen kann. Ohne das Deckband können die Schaufeln weiter voneinander entfernt stehen, allerdings werden die thermische Belastung und die Zentrifugalkräfte erhöht. Um den Abstand zwischen dem Gehäuse und den Schaufeln möglichst gering zu halten, werden keramisch beschichtete Einlaufschichten, sogenannte „Rub-in liners“, eingesetzt. Läuft die Turbine zum ersten Mal an, so laufen die Schaufeln, die sich aufgrund von Temperatur und Fliehkraft ausdehnen, in die Beschichtung ein [Abb. 3]. Während des Betriebes bleibt diese Einlaufspur bestehen, wodurch Strömungsverluste vermieden werden. Einlaufschichten ermöglichen somit kontrollierte Leckagen der strömenden Gase in der Turbine. Dabei halten sie Drücke und Temperaturen auf einem optimalen Niveau. Daraus resultiert, dass Einlaufschichten entscheidende Vorteile, wie z. B. einen verbesserten Wirkungsgrad und geringeren Brennstoffverbrauch, bieten [5], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17].



**Abb. 3:** Einlaufen einer Kompressorschaukel in die Einlaufschicht (als Beispiel) [18].

Die Schaufelspitzen werden mit einer abrasiven Beschichtung versehen. Die Schichten auf den Schaufelspitzen sollten eine angemessene Einlauftiefe erreichen, ohne dabei hohe Temperaturen zu erzeugen und mechanisch stabil bleiben. Um den hohen Temperaturen

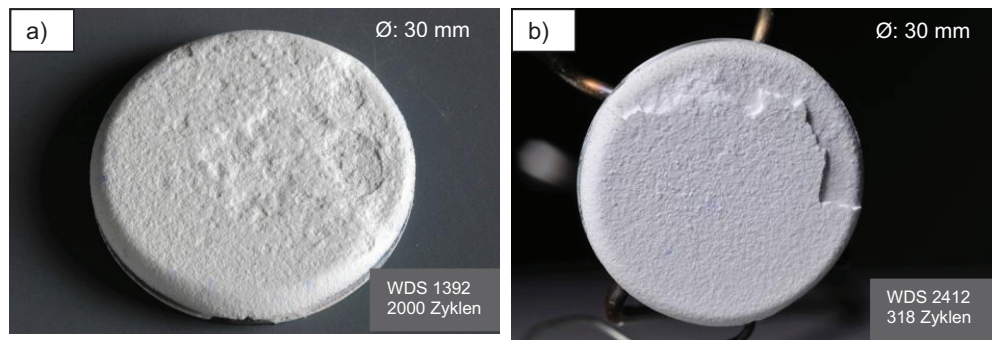
standhalten zu können, müssen diese außerdem auch thermisch stabil sein. Zusätzlich sollten sie die metallischen Turbinenelemente gegen Oxidation und Korrosion schützen [19].

Einlaufschichten lassen sich schwierig herstellen, da sie auf der einen Seite einlauffähig, aber auf der anderen Seite mechanisch stabil sein müssen, um den harten Betriebsbedingungen (Erosionskräfte) in den Gasturbinen widerstehen zu können. Daher werden üblicherweise Materialien mit poröser Mikrostruktur und niedrigen Scherfestigkeiten eingesetzt [17], [20]. Wichtig ist außerdem die Beständigkeit der Einlaufschichten, da sie mehrere Tausend Flugstunden aushalten müssen. Es dürfen weder die Schaufelspitzen beschädigt werden, noch darf die komplette Keramikschicht abfallen [5].

Bei den im Forschungszentrum Jülich im Rahmen des Projektes mit Rolls-Royce Deutschland auf ihre Zyklierfähigkeit getesteten Einlaufschichtsystemen handelte es sich um Mehrschichtsysteme, bestehend aus einer Vakuum plasmagespritzten Korrosionsschutz- bzw. Haftvermittlerschicht (BC - Bondcoat) und einer keramischen Wärmedämmschicht (TBC - thermal barrier coating) als Doppelschichtsystem auf einem Substrat aus einer Superlegierung.

Das atmosphärisch plasmagespritzte Doppelschichtsystem bestand aus einer Y-stabilisierten-Zirkonoxidschicht und einer Mg-Al-Spinell-Schicht. Bei dem verwendeten Mg-Al-Spinell-Pulver handelte es sich um ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiches Pulver. Doppelschichtsysteme [21], [22], [23], [24] kombinieren die guten Eigenschaften von YSZ (niedrige Wärmeleitfähigkeit, hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient, hohe Zähigkeit – zur Reduzierung von Spannungen, ausgelöst durch den hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrates) mit einer bei höheren Temperaturen vorliegenden Phasenstabilität von neuen Materialien z. B. Mg-Al-Spinell.

Grundsätzlich lassen sich für Wärmedämmschichten verschiedene Schädigungsarten unterscheiden (siehe dazu auch Kapitel 3). Im Rahmen der Dissertation sollte versucht werden, die Versagensursachen für das Versagen im Wärmedämmschichtsystem mit einer Doppelschicht YSZ und Mg-Al-Spinell zu klären. Bei diesem lassen sich zwei Schädigungsarten unterscheiden. Zum einen kommt es zu einem Abplatzen in der Nähe des Interfaces YSZ / Mg-Al-Spinell oder zum anderen zu einem Abplatzen oberflächennaher Bereiche, je nach den eingesetzten Plasmaspritzbedingungen [Abb. 4].



**Abb. 4:** a) Foto der Zyklierprobe WDS 1392 nach 2000 Zyklen bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 930^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur. Versagensmechanismus der Mg-Al-Spinell Zyklierproben mit Abplatzungen von der Oberfläche. b) Foto der Zyklierprobe WDS 2412 nach 318 Zyklen bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 930^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur. Versagensmechanismus der Mg-Al-Spinell Zyklierproben mit Abplatzen in der Nähe des Interfaces YSZ / Mg-Al-Spinell.

## 2 Aufbau von Einlaufschichten und verwendete Materialien

In diesem Kapitel werden zunächst Einlaufschichtmaterialien/Systeme für Kompressor und Turbine vorgestellt. Weiterhin wird der Aufbau, des in dieser Arbeit auf seine Zyklierfähigkeit getesteten Einlaufschichtsystems, näher beschrieben.

Die Auswahl der Einlaufschichtmaterialien richtet sich nach dem gewünschten Schichtverhalten, den beabsichtigten Operationsbedingungen (Temperatur) und den Eigenschaften der Schaufel (Schaufelmaterial, Schaufelspitzenbeschichtung) [19].

An eine Einlaufschicht werden generell folgende Anforderungen gestellt [25]:

- Phasenstabilität bei hohen Temperaturen.
- Chemische Beständigkeit.
- Geeignete Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , niedrig genug für einen gewissen Wärmedämmeffekt, aber hoch genug, damit sich die Oberfläche der Keramik nicht zu sehr erhitzt.
- Gute Anbindung an das Substrat bzw. den Bondcoat.
- Wärmeausdehnungskoeffizient  $\alpha$  ähnlich dem des Grundmaterials, um thermomechanische Spannungen zu minimieren.
- Geringe Steifigkeit, um Spannungen, verursacht durch die Unterschiede in der thermischen Ausdehnung, nachzugeben.
- Geringe Sinterneigung, hohe mikrostrukturelle Stabilität; bei APS Prozessen führt die Sinterung zu einer Verstärkung der Splat-Bindungen und einem Ausheilen von Mikrorissen.
- Mechanische Stabilität, gleichzeitig gute Einlauffähigkeit.

### Einlaufschichtmaterialien/Systeme für Kompressoren

Der erste Einsatz von Einlaufschichten aus porösen Metallschichten im Kompressor wird in [26] beschrieben. Mit steigender Temperatur in Turbinen und Kompressoren wurden neue Materialien nötig. Rhys-Jones et al. [19] und [27] fassen die eingesetzten Materialien bis 1990 zusammen. Für Kompressoren wurden Nickel-Graphit (Maximum: 425°C) (in [28] wird als Verbesserung zu Nickel-Graphit Schichten in Turbokompressoren der Einsatz eines Doppelsystems aus einem durch Kohlenstoffgewebe stabilisierten Graphit und einer zweiten Lage aus Graphit beschrieben), Aluminium-Graphit, Aluminium-Silizium-Graphit (Maximum: 450°C), Aluminium-Silikon-Polyester, Aluminium-Silizium-Polyester (Maximum: 325°C), Ni-

## 2 Aufbau von Einlaufschichten und verwendete Materialien

---

ckel-Chrom-Polyester, Nickel-Chrom-Polyurethan oder Nickel-Chrom-Bentonit (Maximum: 815°C) als Einlaufschichtmaterialien eingesetzt. Die Schichtherstellung erfolgte durch unterschiedliche Spritzprozesse [27]. Die Schaufelspitzen bis 1990 enthielten Nickel-Chrom- $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Systeme,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder kubisches Bornitrid [19], [29].

Die in heutiger Zeit eingesetzten Materialien sind in [14], [17] und [18] näher erläutert. Aluminiumbasierte Einlaufschichtsysteme (z. B. mit 6-12 Gew.% Silizium [18]) werden heute in Triebwerken bis zu einer Temperatur von 450°C [17] bzw. 475°C [18] eingesetzt. Die Einlauffähigkeit beruht dabei auf der geringen Scherfestigkeit des Aluminiums. Die begrenzte Temperaturbeständigkeit beruht auf dem geringen Schmelzpunkt von Aluminium und den Legierungen. Aufgebracht werden die Schichten durch atmosphärisches Plasmaspritzen und weitgehend als vollkommen dichte Schichten eingesetzt. Durch zusätzliche Phasen in der Aluminiummatrix wird die Einlauffähigkeit verbessert. Als Beispiele sind Al-Legierung / Graphit (Maximal 475°C, aufgrund der Graphitphase), Al-Legierung / hexagonales Bornitrid- und Al-Legierung mit Polyester Einlaufschichten zu nennen [18]. Die Polymerphase schränkt die Temperaturbeständigkeit bei letztgenanntem auf maximal 325°C ein [18]. Als Schaufelmaterialien werden u. a. Titan-Legierungen eingesetzt [17], [18]. [12], [30] und [31] beschreiben als mögliches Material für den Einsatz im Kompressor bis 500°C hBn-SiAl. 3-Phasen Systeme sind nach Johnston et al. [12] für den Einsatz in Einlaufschichten typisch. Das Matrix-Material sorgt für die Schichtfestigkeit und verhindert einen starken Abrieb der Schaufeln. Die zweite Phase wird durch ein weiteres Material oder Poren gebildet, die das Risswachstum kontrollieren. Der Binder als dritte Phase stellt ein minimales Materialabdampfen während des Spritzens sicher.

Werden andere Metalle mit höheren Scherfestigkeiten und Schmelztemperaturen als Aluminium eingesetzt, so müssen die Schichten zur Sicherstellung der Einlauffähigkeit porös sein. Als poröse Metalllegierung wird Nickel oder Kobalt eingesetzt. Ohne Zusatz von z. B. Gleitmitteln können diese Legierungen aufgrund des höheren Schmelzpunktes bei Temperaturen >475°C eingesetzt werden [18]. Die Lebensdauer wird durch Alterung und Oxidation begrenzt [18]. Zur Verbesserung der Einlauffähigkeit können Graphit oder andere Gleitmittel angewendet werden [17]. Aufgrund des Graphit-Anteils (besonders verbreitet 25 Gew.% [14]) sind die Ni/Graphit-Schichten dann auf eine maximale Einsatztemperatur von 450°C [17], 475°C [18] bzw. 480°C [14] (kurzzeitig 650°C [14]) begrenzt. Für dieses System werden Schaufelmaterialien aus Titan eingesetzt [14]. Bei höheren Einsatztemperaturen werden Nickel mit Keramik oder Keramikbasierte Schichten verwendet, z. B. mit Schichtsilikaten [18]. Ein Beispiel hierfür ist Nickel in Kombination mit Chrom, Aluminium und Keramikphase. Dieses System kann bis 700°C eingesetzt werden und die Schaufeln sind Nickelbasiert [17].

### **Einlaufschichtmaterialien/Systeme für Turbinen**

Im Anwendungsbereich bis 850°C (gleiches System auch für Kompressoren [14]) werden metallisch basierte Einlaufschichten (CoNiCrAlY [13]) eingesetzt. Wichtig bei der Materialauswahl ist die Widerstandsfähigkeit gegen Erosion und Heißgasoxidation. Um die Einlaufschichtfähigkeit zu verbessern, werden Gleitmittel, zusätzliche Phasen und eine erhöhte Porosität angewendet. Da die Gleitmittel hohen Temperaturen standhalten müssen, wird z. B. hexagonales Bornitrid verwendet. Die Schichten werden durch atmosphärisches Plasmaspritzen aufgebracht. Die Porosität wird durch Polyesterpartikel erzeugt, die bei ca. 500°C verdampfen [17].

Für den Anwendungsbereich über 850°C werden keramische Schichten eingesetzt. Ende der 1970er hat sich für den Einsatz in Turbinen teilstabilisiertes Zirkonoxid (6-8 Gew.%) als besonders geeignet erwiesen [32], [33]. Clingman et al. [34] beschreiben den Einsatz von  $ZrO_2$  im Kompressor und der Turbine mit stabilisierendem Yttrium (8 % Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid [29]), Magnesium [19] oder Calcium und Zusätzen von Polyester, um die gewünschte Porosität zu erreichen. Aufgrund der durch den Spritzprozess in der Schicht erzeugten Defekte, ist das Material tolerant gegenüber Spannungen, die durch den im Vergleich zum Substrat unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten entstehen [17]. Auch im Falle von Yttrium-stabilisiertem  $ZrO_2$  wird Bornitrid als Gleitmittel eingesetzt [16]. YSZ wird dabei auf einen MCrAlX (M z. B. Co, Ni, X z. B. Yttrium) Bondcoat aufgebracht.

Yttrium-teilstabilisiertes Zirkonoxid zeichnet sich durch eine Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  zwischen 2 und 3 W/(m·K) (1000°C, vollkommen dichtes Material) und einen Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von  $10-11 \cdot 10^{-6}$  1/K aus [23]. Vollstabilisiertes Zirkonoxid ist nicht geeignet, da es eine zu niedrige Zähigkeit aufweist. Eine noch niedrigere Stabilisierung führt zu einer höheren Zähigkeit bei Raumtemperatur, kann aber ebenfalls nicht eingesetzt werden, da es zu schädigenden Phasenumwandlungen beim Heizen kommt [23]. Die Schaufelspitzen bestehen aufgrund der benötigten Hochtemperatur-Oxidations- und Korrosionsresistenz aus M-Cr-Al-X-Systemen [19].

Sowohl im Falle von CoNiCrAlY und Polyester als auch bei  $ZrO_2$ -7 Gew.%  $Y_2O_3$  und Polyester besteht beim atmosphärischen Plasmaspritzen von Kompositmaterialien das Problem der homogenen Verteilung der Pulverbestandteile [13]. Daher geht der Trend zu rein keramischen Schichten, die auf Substrate mit Bondcoat aufgebracht werden [13]. Mit diesem System beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

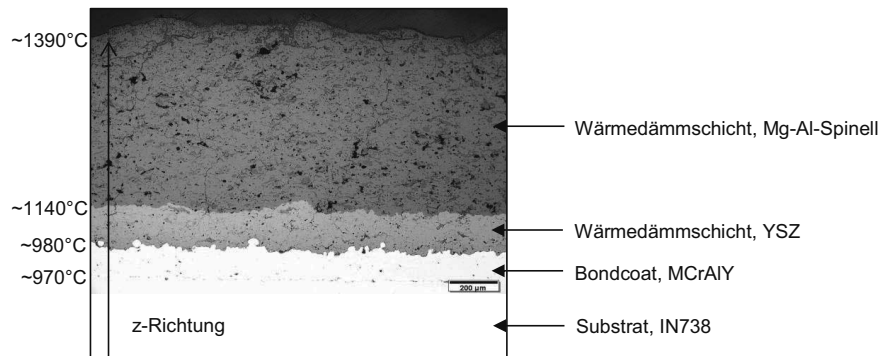
Bei dem getesteten Einlaufschichtsystem besteht der Grundwerkstoff meist aus einer Nickel- oder Kobaltbasis-Legierung (vorliegende Arbeit: 3000  $\mu$ m Inconel738). Zur Entwicklung der Substratmaterialien siehe [25]. Auf das in der Regel sandgestrahlte Substrat wird anschließend eine ca. 150  $\mu$ m dünne Haftvermittlerschicht (BC - Bondcoat) aus einer MCrAlY-

Legierung (M=Co, Ni) (vorliegende Arbeit: AMDRY 9954) aufgebracht. Bondcoats verbessern die Bindung zwischen Substratwerkstoff und keramischer Deckschicht. Des Weiteren schützen sie das Substrat vor Oxidation und Korrosion [25]. Damit der Bondcoat als Korrosionsschutz für den Grundwerkstoff dienen kann, ist es notwendig, dass die Oxidationsbeständigkeit des Bondcoats höher als die des Grundwerkstoffes ist [35]. Die keramische Wärmedämmschicht ist üblicherweise sauerstoffpermeabel [36]. Der Sauerstoff erreicht den Bondcoat mittels Gaspermeation über Risse und Poren oder durch Ionendiffusion im Gitter [36]. Dies führt zur Oxidation des Bondcoats und Bildung einer TGO („thermally grown oxide“) (z. B. Bildung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25], [36]). Infolge voluminöser Oxidationsprodukte kann es zu einem vorzeitigen Abplatzen der Wärmedämmschicht kommen, daher muss ein langsames und gleichmäßiges Oxidschichtwachstum stattfinden. Dazu wird für Anwendungen bei sehr hohen Temperaturen ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-bildender Bondcoatwerkstoff eingesetzt [35]. Die MCrAlY-Schichten bilden in der Regel eine zweiphasige Mikrostruktur, bestehend aus einem aluminiumreichen  $\beta$ -NiCoAl eingebettet in eine  $\gamma$ -NiCo-Mischkristallmatrix, aus [37]. Das  $\beta$ -NiCoAl dient hierbei als Reservoir für das oxidschichtbildende Element Al und löst sich mit zunehmender Auslagerungszeit auf [37]. Siehe zur TGO-Bildung und zum Versagensmechanismus auch Kapitel 3. Häufig wird die MCrAlY-Schicht mit atmosphärischem Plasmaspritzen (APS), aber auch Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF), aufgebracht. Ein großer Teil des Aluminiums oxidiert schon beim Beschichten, daher können diese Schichten langfristig nicht bei Grenzflächentemperaturen oberhalb ca. 1000°C eingesetzt werden. Bei Anwendungen mit höheren Grenzflächentemperaturen, wie in der vorliegenden Arbeit, werden die Schichten weitgehend oxidfrei mit einem Vakuumverfahren (Vakuum Plasmaspritzen (VPS)) aufgebracht [35]. Auf den Bondcoat wird anschließend die keramische Wärmedämmschicht/Einlaufschicht mittels atmosphärischem Plasmaspritzen (APS) (in der vorliegenden Arbeit) oder Electron-Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD) aufgebracht. Für weitere Informationen zum PVD-Verfahren siehe [11].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz einer zweiten Keramikschiicht aus Mg-Al-Spinell (ca. 800  $\mu$ m) untersucht, welche auf das mit 7 Gew.% Yttrium teilstabilisierte ZrO<sub>2</sub> (ca. 200  $\mu$ m) aufgespritzt wurde [Abb. 5]. Bei dem verwendeten Mg-Al-Spinell-Pulver handelte es sich um ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reiches Pulver.

Zum Einsatz von Doppelschichtsystemen mit neuen TBC-Materialien siehe auch [21], [22], [23], [24]. Die spezifischen Eigenschaften der Einlaufschicht lassen sich durch eine Veränderung des thermischen Spritzprozesses oder der Pulverparameter beeinflussen. Dazu zählen u. a. die Plasmaleistung, die Trägergasflüsse, die Spritzdistanz, die Größe der Pulverpartikel und die Morphologie.





**Abb. 5:** Schematische Darstellung: Aufbau Einlaufschicht mit Testtemperaturen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet worden sind.

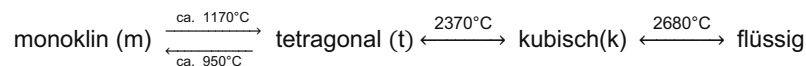
Im Folgenden werden die beiden zur Herstellung des Doppelschichtsystems verwendeten Oxide näher vorgestellt. Zusätzlich werden einige alternative Einsatzmöglichkeiten beschrieben.

### Verwendete Keramiken

#### Zirkonoxid

Zirkonoxid tritt in der Natur vorwiegend als Baddeleyit ( $\text{ZrO}_2$ ), oder als Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) mit Begleitmineralen wie Rutil ( $\text{TiO}_2$ ), Ilmenit und Monazit mit signifikanten Konzentrationen an natürlichen Radionukliden wie U-235, U-238 und Th-232 auf [38]. Bei der Herstellung keramischer Bauteile ist eine große Reinheit erforderlich, daher wird Zirkonoxid aus ebenfalls natürlich vorkommenden zirkonhaltigen Mineralen, wie z. B. Zirkonsand ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ), gewonnen [35].

Reines  $\text{ZrO}_2$  ist für den Einsatz in Einlaufschichten nicht geeignet, da es eine Reihe von Phasenumwandlungen, durchläuft [4], [35], [39]:



Zirkonoxid liegt bei Temperaturen unter  $1170^\circ\text{C}$  in der monoklinen Modifikation vor [38]. Oberhalb  $1170^\circ\text{C}$  kommt es zur reversiblen Umwandlung von Zirkonoxid in die tetragonale Modifikation mit deformierter Fluoritstruktur ( $\text{CaF}_2$ -Struktur) [35]. Dies ist mit einer erheblichen Volumenänderung (3-5 % [38] bzw. 4 % [40]) und somit der Entstehung von Spannungen und als Resultat der Gefahr der Rissbildung, verbunden. Durch Dotierungen lässt sich die tetragonale oder kubische Kristallstruktur stabilisieren [4]. Oberhalb von  $2370^\circ\text{C}$  wandelt sich Zirkonoxid schließlich in die kubische Modifikation um [38]. Zur Kenntnis von Raumgruppen, Gitterkonstanten und Dichten siehe Tabelle 1.

**Tabelle 1:** Kristallstruktur, Gitterkonstanten, Raumgruppen und Dichten für Zirkonoxid [38].

Kristallstruktur	monoklin	tetragonal	kubisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P4_2/nmc$	$Fm3m$
Gitterkonstanten [Å]	$a_0=5,156$ $b_0=5,191$ $c_0=5,304$ $\beta=98,9^\circ$	$a_0=5,094$ $c_0=5,177$	$a_0=5,124$
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,830	6,100*	6,090*

\* berechnet, in der Anwendung abhängig vom verwendeten Stabilisator

Je nach Dotierung können die Umwandlungen  $m \rightarrow t$  und  $t \rightarrow k$  teilweise oder vollständig vermieden werden [38]. In diesem Zusammenhang lassen sich vollstabilisiertes und teilstabilisiertes Zirkonoxid voneinander unterscheiden.

### *Vollstabilisiertes Zirkonoxid (FSZ – fully stabilized zirconia)*

Bei dieser Stabilisierung durch 15-20 Gew.%  $Y_2O_3$  [25] bleibt durch den Einbau von Fremdionen in das Kristallgitter die kubische Hochtemperaturstruktur auch nach dem Abkühlen erhalten. Der für den technischen Einsatz störende Volumensprung findet beim FSZ daher nicht statt [41]. Der Vorteil besteht in einer Abnahme der thermischen Diffusität mit steigendem  $Y_2O_3$ -Gehalt [42]. Aufgrund der schlechteren mechanischen Eigenschaften (niedrigere Bruchzähigkeit und Zugfestigkeit) ist vollstabilisiertes Zirkonoxid für den Einsatz in Wärmedämmschichten nicht geeignet [2]. Dank seiner guten Sauerstoffionenleitfähigkeit wird es vielfach als Membranmaterial z. B. für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle eingesetzt.

### *Teilstabilisiertes Zirkonoxid (PSZ – partly stabilized zirconia)*

Bei Raumtemperatur liegt eine metastabile tetragonale Phase ( $t'$ ) vor. Durch geeignete Prozessführung oder Anlassprozesse kann diese in ihrem Zustand metastabil erhalten werden. Deswegen wird eine Umwandlung in die monokline Phase verhindert und das Gefüge „vor- gespannt“. Dies ist mit einer Festigkeits- und Zähigkeitssteigerung verbunden [41], [43].

In der technischen Keramik findet Zirkonoxid in vielen Bereichen Anwendung, z. B. aufgrund seiner hohen Bruchfestigkeit und Risszähigkeit in Form von Auskleidungen und Einsätzen in Hochbehältern und in der Textil- und Umformtechnik. Neben einer hohen Verschleißfestigkeit und sehr guten tribologischen Eigenschaften in der Gleitpaarung, weshalb  $ZrO_2$  auch in der Medizintechnik als Bestandteil von Hüft- oder Kniegelenkprothesen eingesetzt wird, besitzt Zirkonoxidkeramik eine hohe Korrosions- und Temperaturbeständigkeit (entscheidend für

den Feuerfestbau, die Glaserzeugung und Metallurgie). Die Sauerstoffionenleitfähigkeit bietet darüber hinaus Einsatzbereiche in der Energietechnik und Sensorik [35], [38].

### ***Yttriumoxid-teilstabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) für Wärmedämmschichten***

In dieser Arbeit wurde  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -teilstabilisiertes Zirkonoxid verwendet. Dieses etablierte sich Ende der siebziger Jahre als nahezu idealer Werkstoff für die Wärmedämmschichtanwendung [4]. YSZ zeichnet sich durch eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit ( $2\text{--}3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ) bei  $1000^\circ\text{C}$ , vollkommen dichtes Material) aus [23]. Des Weiteren besitzt YSZ einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $10\text{--}11 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ ) [23]. Dieser verringert die Spannungen, welche durch die im Vergleich zum Metall ( $>14 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ ) [44] unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten entstehen. YSZ hat eine relativ niedrige Dichte ( $<6,4 \text{ g/cm}^3$ ) [44]. Außerdem hat YSZ eine hohe Härte von  $\sim 14 \text{ GPa}$  [44], wodurch YSZ gegen Erosion beständig ist. Mit einem Schmelzpunkt von  $\sim 2700^\circ\text{C}$  ist YSZ des Weiteren geeignet für Hochtemperaturanwendungen [44]. Im Temperaturbereich bis etwa  $1200^\circ\text{C}$  tritt keine Phasenumwandlung auf. Bei den für die Wärmedämmschichtanwendung optimalen Anteilen von  $6\text{--}8 \text{ Gew.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  (in der vorliegenden Arbeit:  $7 \text{ Gew.}\%$ ) wird eine spezielle metastabile Phase, die sogenannte  $t'$ -Phase, stabilisiert [Abb. 6]. Sie entsteht durch die beim Plasmaspritzen auftretenden hohen Abkühlgeschwindigkeiten und entspricht einer Variation des tetragonalen Gitters. Werden YSZ-Schichten jedoch bei Temperaturen oberhalb  $1200^\circ\text{C}$  für längere Zeit ausgelagert, kommt es zu einer merklichen Diffusion von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  unter Bildung der tetragonalen (mit  $4 \text{ Gew.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  [25]) und kubischen Gleichgewichtsphase (mit  $14 \text{ Gew.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  [25]) [4]. Beim Abkühlen wandelt sich die tetragonale Phase mittels martensitischer Umwandlung (martensitische Umwandlung: Atome behalten ihre Position, Gitterkonstanten ändern sich durch Dehnung oder Stauchung) unter Volumenexpansion ( $4 \%$  [40]) in die monokline Phase um. Dieses führt zur Schädigung der Schicht [4].

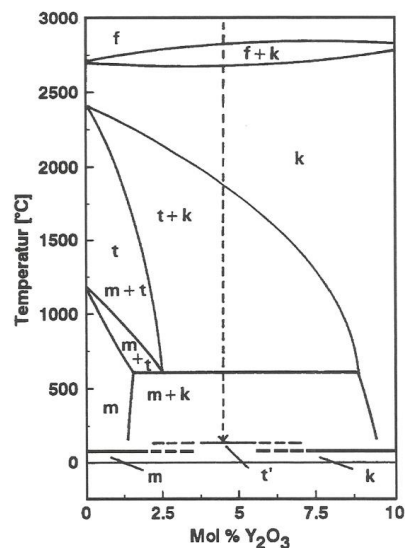


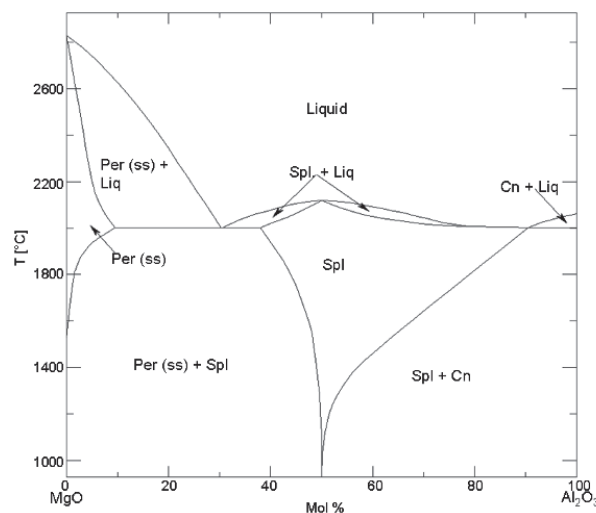
Abb. 6: Phasendiagramm von YSZ [45].

### Mg-Al-Spinell

Im System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  tritt als einzige Verbindung der Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  mit einem Schmelzpunkt von  $2135^\circ\text{C}$  auf [Abb. 7] [38]. Seine theoretische Zusammensetzung beträgt 71,7 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 28,3 Gew.%  $\text{MgO}$ . Durch überstöchiometrischen Einbau bei hohen Temperaturen kann der  $\text{MgO}$ -Gehalt bis zu 35 Gew.% (57,67 Mol%) und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt bis zu 90 Gew.% (78,06 Mol%) betragen [38]. Spinell wird in Drehrohr- oder Schachtofen bzw. als Schmelzspinell in Elektrolichtbogenöfen synthetisch aus Sintermagnesia und Tonerde als Sinterspinell bei  $1700\text{--}1900^\circ\text{C}$  hergestellt [38]. Zur Herstellung des Mg-Al-Spinell-Pulvers in der vorliegenden Arbeit siehe Kapitel 5.1.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -reicher Spinell wird in elementarmen Feuerbetonen eingesetzt. Das aufgeweitete Gitter ermöglicht die Aufnahme von  $\text{FeO}$ . Dadurch kann die Schlackeninfiltration gebremst werden (Anwendung in Stahlpfannen) [46]. Die Magnesiaspinell-Erzeugnisse enthalten mindestens 40 Gew.%  $\text{MgO}$  und bestehen aus Periklas und Spinell [38]. Der Spinell-Anteil wird als Spinellkörnung eingeführt oder im Erzeugnisbrand ( $1600\text{--}1800^\circ\text{C}$ ) aus  $\text{MgO}$ -Sinter und Tonerdezusatz synthetisiert [38]. Magnesiaspinell-Erzeugnisse haben eine gute Temperaturwechselbeständigkeit, sind unempfindlich gegenüber Reduktions-/Oxidations-Wechseln und gut beständig gegen Alkalioxide [38]. Durch einen zusätzlichen Einbau von 1 bis 4 %  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kann der Sulfatwiderstand, die Feuerfestigkeit und die Ansatzbildung im Zementrohrföfen verbessert werden [38]. Bei dem bevorzugten Einsatzgebiet dieser Erzeugnisse handelt es sich um die Zustellung der Brennzonen von Drehrohr- und Schachtofen zum Brennen von Zement, Kalk, Dolomit und Magnesit [38]. Spinellsteine bestehen überwiegend aus Spinell (20-40 Gew.%  $\text{MgO}$ , 55-80 Gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [46]. Diese Steine zeigen

eine gute chemische Beständigkeit gegenüber Alkalien, Alkalisalzen und  $\text{SO}_3$ . Die Anwendung erfolgt hauptsächlich in der Glasindustrie [46]. Außerdem wird stöchiometrischer Spinell als transparente Keramik eingesetzt (Herstellung über Sintern von Pulverpresslingen und heißisostatisches Pressen) [47]. Neben diesen Anwendungsgebieten soll Mg-Al-Spinell als Wärmedämmschicht/Einlaufschicht in Flugzeugturbinen eingesetzt werden [20], [48]. Bei dem verwendeten Mg-Al-Spinell-Pulver handelte es sich um ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiches Pulver. Die Pulverzusammensetzung wurde aus früheren Arbeiten von Rolls-Royce übernommen. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschusses, im Vergleich zum stöchiometrischen Pulver, auf die Lebensdauer unter Zyklierung untersucht werden.



**Abb. 7:** Phasendiagramm des Systems MgO (Periklas) -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund) [49].

Zusammenfassend lässt sich über die Materialauswahl folgendes festhalten. Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) kann in der Langzeitanwendung nicht bei Temperaturen oberhalb  $1200^{\circ}\text{C}$  verwendet werden, da es zu Phasenumwandlungen kommt. Dies ist mit der Gefahr der Rissbildung verbunden. Um die Gaseintrittstemperatur weiter zu steigern und somit den Wirkungsgrad zu erhöhen, ist die Entwicklung neuer Materialien nötig. Diese Materialien sollten die guten Eigenschaften des YSZ (niedrige Wärmeleitfähigkeit, hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient) mit einer verbesserten Phasen- und Sinterstabilität verbinden. Außerdem darf die Wärmeleitfähigkeit der neuen Materialien nicht zu gering sein, da sich die Oberfläche der Keramik ansonsten zu sehr erhitzt. Daher wurde Mg-Al-Spinell ausgewählt. Beide Materialien werden im Doppelschichtsystem eingesetzt. Doppelschichtssysteme [21], [22], [23], [24] kombinieren die guten Eigenschaften von YSZ (niedrige Wärmeleitfähigkeit, hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient, hohe Zähigkeit – zur Reduzierung von

## 2 Aufbau von Einlaufschichten und verwendete Materialien

---

Spannungen, ausgelöst durch den hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrates), mit einer bei höheren Temperaturen vorliegenden Phasenstabilität von neuen Materialien. Mg-Al-Spinell kann aufgrund des im Vergleich zum Substrat geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\sim 9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  und der geringen Zähigkeit nicht als Einfachschicht eingesetzt werden.

### 3 Versagen von WDS-Systemen

Im Betrieb unterliegen Wärmedämmschicht (WDS)-Systeme und Einlaufschichten erheblichen thermischen und mechanischen Belastungen, die zwangsläufig zum Versagen führen. Dabei weisen Einlaufschichten ähnliche Versagensmechanismen wie Wärmedämmschichten auf. In diesem Kapitel werden somit zunächst einige klassische Theorien zum Versagen von Wärmedämmschichten betrachtet. Im Rahmen dieser Dissertation soll das Versagen APS-gespritzter Mg-Al-Spinell-Schichten während thermischer Zyklierung mit Brenner näher untersucht werden. Vorgreifend lässt sich festhalten, dass die Versagensmechanismen in 3.1 und 3.2 in den vorliegenden Proben keine Bedeutung hatten. Es wurde zwar entsprechend 3.1 eine TGO gebildet, jedoch erreichte diese nicht die kritische Dicke. Aufgrund der gewählten Zykliertemperaturen wurde die YSZ-Schicht nicht oberhalb 1200°C ausgelagert, so dass es zu keinen Phasenumwandlungen und Rissbildungen innerhalb dieser Schicht kam.

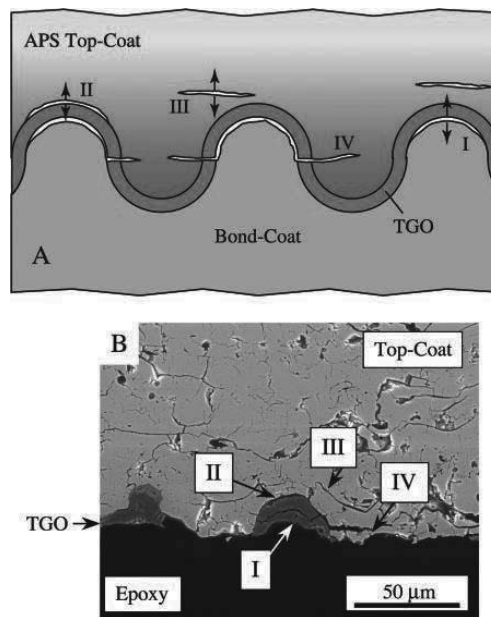
#### 3.1 Versagen aufgrund der Bildung eines thermisch aufgewachsenen Oxids (TGO)

Die Bildung eines thermisch aufgewachsenen Oxids (TGO „thermally grown oxide“) spielt beim Versagen in APS-gespritzten Systemen eine entscheidende Rolle. Das Versagen findet innerhalb der TGO oder in der Nähe des Bondcoats in der APS-Schicht statt. Zunächst soll an dieser Stelle kurz auf die Bildung von thermisch aufgewachsenen Oxiden und der damit verbundenen Schädigung nach Padture et al. [44] eingegangen werden. In Gasturbinen übersteigen die Temperaturen am Bondcoat 700°C [44]. Ab dieser Temperatur oxidiert der Bondcoat vermehrt. Dies führt zur Bildung einer Oxidschicht (TGO) zwischen dem Bondcoat und der keramischen Wärmedämmschicht. In der Regel erreicht die TGO eine Dicke zwischen 1 und 10 µm [25]. Die ideale TGO besteht aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und das Wachstum ist langsam, gleichmäßig und defektfrei [35]. Solch eine TGO stellt eine gute Sauerstoffdiffusionsbarriere dar und verhindert eine weitere Bondcoatoxidation. Die Bildung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultiert in einem Abbau von Al im Bondcoat und als Folge einer Bildung von anderen Oxiden z. B. Ni- und Co-Spinellen [37], [44]. Diese beeinträchtigen die Struktur der TGO und verursachen eine schnellere Oxidation des Bondcoats durch gesteigerten Sauerstofftransport. Das Wachstum der TGO stellt eine wesentliche Ursache für die Schädigung von Wärmedämmschichten im Turbinenbetrieb dar [44]. Das Wachstum kann in einer erzwungenen Volumenexpansion resultieren, die zu Wachstumsdruckspannungen mit <1 GPa bei allen Temperaturen führt. Während der Abkühlung kommt es durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen TGO und Bondcoat zu hohen thermischen Druckspannungen.



gen (2-6 GPa) in der TGO, die ihr Maximum bei Raumtemperatur erreichen. Die in der TGO gespeicherte elastische Energie nimmt linear mit der TGO-Dicke und quadratisch mit der Spannung in der TGO zu und führt zur Rissentstehung. Während einer Zyklisierung kommt es zu fortschreitender Aufrauhung des Bondcoat/TGO/Topcoat-Interfaces durch Kriechprozesse des Bondcoats. Voraussetzung sind kleine Unregelmäßigkeiten der Oberfläche und die Vergrößerung der TGO durch Rissbildung oder Wachstum durch Oxidation. Dies führt zu Spannungen senkrecht zum Interface zwischen Metall+Bondcoat und der Keramik, die zum Versagen der Wärmedämmschicht führen. Es lassen sich grundsätzlich vier Versagensmechanismen in APS-Wärmedämmschichten unterscheiden.

Beim Mechanismus I stehen die Bondcoat-„Berge“ unter Zug, während die Bondcoat-„Täler“ unter Druck stehen. Mit wachsender TGO-Dicke nehmen die Zugspannungen an den Bondcoat-„Bergen“ zu, welches schließlich zur Rissbildung an der Grenzfläche Bondcoat/TGO an den Bondcoat-„Bergen“ führt (Mechanismus I) [Abb. 8]. Aufgrund der rauen Oberfläche des Metall/Keramik-Interfaces werden Risse an der Grenzfläche TGO/Wärmedämmschicht auf den Bondcoat-„Bergen“ (Mechanismus II) [Abb. 8] und in der Wärmedämmschicht der Bondcoat-„Berge“ (Mechanismus III) [Abb. 8] gebildet. Zum Einfluss der Rauigkeit des Bondcoats auf die Spannungen in der Wärmedämmschicht siehe auch [50]. Die Wärmedämmschicht zeichnet sich durch einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zum Bondcoat/der Metalllegierung aus. Während der Abkühlung führt der Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu hohen Druckspannungen in der Wärmedämmschicht. Diese Spannungen sind geringer als die Spannungen in der TGO, da die Wärmedämmschicht durch Poren und Risse Spannungen abbauen kann. Außerdem ist der Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zum Bondcoat geringer. Ab einer bestimmten TGO-Dicke ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von Bondcoat + TGO geringer als der von Wärmedämmschicht + Bondcoat. Dies verursacht eine Umkehrung der Spannungen in der Wärmedämmschicht in den Tälern zwischen den Bondcoat-„Bergen“ von Druck- zu Zugspannung. Innerhalb dieser Täler bilden sich Risse aus (Mechanismus IV) [Abb. 8]. Als kritische TGO-Dicke wird von Rabiei et al. [51] ein Wert von 5,5  $\mu\text{m}$  angegeben. Für weitere Informationen zur TGO-Bildung und zu Versagensmechanismen in APS-Wärmedämmschichten siehe [4], [37], [44], [51], [52], [53], [54].



**Abb. 8:** A) Schematisches Diagramm und B) REM-Aufnahme zu den vier genannten Versagensmechanismen in APS Wärmedämmschichten [44].

### 3.2 Phasenumwandlungen

Bei der Abkühlung von tetragonalem Yttrium-teilstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) kommt es zur Phasenumwandlung in die monokline Phase. Dies ist mit einer Volumenexpansion und der Gefahr der Rissbildung verbunden (siehe Kapitel 2). Bei 1200°C ist die Stabilitätsgrenze von tetragonalem YSZ ungefähr nach 400 h Wärmebehandlung erreicht. Siehe zur Abhängigkeit der Phasenzusammensetzung von der Wärmebehandlung in Yttrium-teilstabilisiertem Zirkonoxid [55].

### 3.3 Sintern der Wärmedämmschichten

Bei Verwendung höherer Oberflächentemperaturen kommt es zum Sintern der Wärmedämmschichten. Die treibende Kraft ist die Reduktion der freien Energie aufgrund der Abnahme der freien Oberfläche [25].

Es lassen sich die verdichtenden Mechanismen von denen ohne Verdichtung unterscheiden. Bei den Mechanismen ohne Verdichtung handelt es sich um die Oberflächen-, Volumendiffusion und Abdampfungs-Kondensation. Bei diesen kommt es zur Atomdiffusion von der Oberfläche zum Sinterhals ohne einer Änderung der Partikelmitte zu Partikelmitte Entfernung. Es kommt zum Sinterhalswachstum, Änderung der Porenform und Reduktion der freien Oberfläche ohne Änderung der Porosität [25].

### 3 Versagen von WDS-Systemen

---

*Oberflächendiffusion:* Auf der Oberfläche von kristallinen Festkörpern treten Fehlstellen auf, die Oberflächendiffusion ermöglichen. Bei der Oberflächendiffusion kommt es zur Wanderung von Atomen und Leerstellen über die Oberfläche. Dabei werden existierende Bindungen aufgebrochen und neue gebildet. Die Diffusion ist auf eine geringe Oberflächenschicht von 0.5-1 nm begrenzt und nimmt mit steigender Temperatur und gebogener Oberfläche zu. Die Kristallorientierung und die Sinteratmosphäre können die Oberflächendiffusion beeinflussen [25].

*Volumendiffusion von der Oberfläche:* Atome können von der Oberfläche durch das Gitter in Richtung Sinterhals (Kontaktbereich zweier Partikel) wandern. Da die Atome von der Oberfläche und nicht vom Materialinneren stammen, kommt es zu keiner Verdichtung [25].

*Abdampfung-Kondensation:* Durch Dampf werden Atome von konvexen Oberflächen zu konkaven Oberflächen umverteilt. Dabei wird die Oberfläche reduziert. Dieser Mechanismus ist bei Materialien mit hohem Dampfdruck oder solchen, die volatile Elemente bei Reaktion mit der Sinteratmosphäre bilden, von Relevanz. Bei den meisten Materialien kann dieser Mechanismus vernachlässigt werden [25].

Zu den verdichtenden Mechanismen zählen plastische Verformung / Versetzungskriechen, Volumendiffusion vom Partikelhals und Korngrenzendiffusion [25].

*Plastische Verformung/Versetzungskriechen:* Plastische Verformung erfolgt durch die Bewegung von Versetzungen durch das Material infolge von Scherspannungen oder durch Leerstellenklettern durch die Abnahme von Leerstellen. Da sich die Leerstellen innerhalb des Materials befinden, kommt es zur Verdichtung [25].

*Volumendiffusion vom Partikelhals:* Atome wandern vom Inneren des Sinterhalses durch das Gitter zum Rand des Halses. Da die Atome vom Materialinneren stammen, erfolgt eine Verdichtung [25].

*Korngrenzendiffusion:* Durch die Gitterfehlانpassung kommt es an Korngrenzen zu einer hohen Atommobilität. Daher werden ständig Leerstellen gebildet und vernichtet. Atome können leicht vom Materialinneren zur Oberfläche diffundieren und es kommt zur Verdichtung [25].

Für weitere Informationen zur Sinterung von Wärmedämmschichten siehe [25].

Durch das Sintern ändern sich die physikalischen Eigenschaften der Schichten. Durch Abnahme der Porosität, aufgrund des Ausheilens von Mikrorissen, der Veränderung der Porenmorphologie und der Verstärkung der Interplat-Bindungen, kommt es zu einem Anstieg der Wärmeleitfähigkeit und des E-Moduls [56]. Dies kann die thermische Isolationswirkung der Wärmedämmschicht verringern und die Bondcoat-Oxidation beschleunigen [56].

### 3.4 Wärmespannungen

Mit steigender Temperatur kommt es infolge von anharmonischen Schwingungen zu einer Veränderung der Schwingungsnulldlage der thermischen Schwingung der Atome in einem Material. Dies führt, je nach Material, zu einer mehr oder weniger starken thermischen Dehnung. Ist das Temperaturfeld homogen und das Material isotrop, so dehnt sich dieses in allen Richtungen gleich aus (isotrope Ausdehnung). Im Falle von festen Materialien wird die Dehnung folgendermaßen ausgedrückt [57]:

$$\varepsilon^{\alpha} = \frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \cdot \Delta T \quad (1)$$

$\alpha$  : Mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient, da die Längenänderung nicht linear mit der Temperatur verläuft [1/K]

$\varepsilon^{\alpha}$  : Thermische Dehnung [-]

$L_0$  : Ausgangslänge [µm]

$\Delta L$  : Längenänderung [µm]

$\Delta T$  : Temperaturdifferenz zwischen Ausgangs- und Endtemperatur [°C]

Thermische Dehnungen sind grundsätzlich reversibel. Dies bedeutet, dass sie bei Rückkehr auf Raumtemperatur wieder abgebaut werden.

Können sich die Materialien nicht frei ausdehnen, kommt es zur Bildung von Spannungen innerhalb des Materials. Diese Spannungen werden als Wärmespannungen bezeichnet [57].

Grundsätzlich lassen sich drei Ursachen für Wärmespannungen unterscheiden [57], [58] :

1. Äußere Behinderung durch eine Einspannung des Bauteils.
2. Innere Behinderung durch stationäre oder instationäre Temperaturverteilung über den Querschnitt.
3. Innere Behinderung z. B. durch Werkstoffverbunde mit unterschiedlichem thermischen Ausdehnungskoeffizienten (im vorliegenden Fall in Form der beschichteten Stahllegierung) oder durch unterschiedliche thermische oder mechanische Eigenschaften innerhalb eines Werkstoffes.

Wird die Wärmedämmschicht wie in dieser Arbeit auf ein Substrat (Inconel738) mit größerem thermischen Ausdehnungskoeffizienten als die Wärmedämmschicht gespritzt, bilden sich

während der Hochtemperaturphase Zugspannungen innerhalb der Wärmedämmschicht aus (Wärmespannungsursache 3). Diese werden zum Teil während der Hochtemperaturphase abgebaut, können aber trotzdem zur Verringerung der Verdichtung durch Offenhaltung der Mikrorisse beitragen [25]. Die Anwesenheit eines thermischen Gradienten wie während der Thermozyklierung zur Lebensdaueranalyse führt zu einem Gradienten in der Verdichtung der Wärmedämmschicht und zu einem Spannungsgradienten (Wärmespannungsursache 2). In Wärmedämmschichten treten innerhalb der Probe zwangsläufig Temperaturgradienten auf, da die maximale Metalltemperatur eine Einsatzgrenze nicht überschreiten darf [4], [25]. An der freien Oberfläche der Wärmedämmschicht sind die Temperaturen höher und die Zugspannungen geringer, dies führt zu einer verstärkten Sinterung [25], [56]. Druckspannungen unterstützen die Sinterung und führen zu einer verstärkten Verdichtung [25].

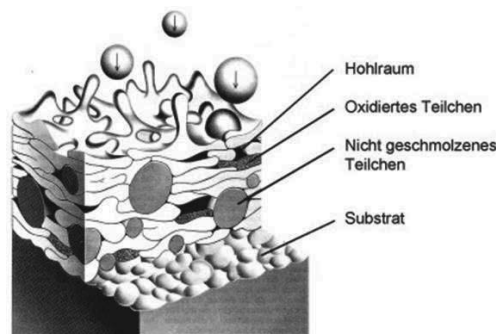
#### 3.5 Substratkrümmung

Ein weiterer Einflussfaktor auf den Spannungszustand und das Versagensverhalten in Wärmedämmschichten ist die Substratkrümmung. Das Auftreten von Krümmungen ist abhängig von der Bauteilgeometrie. Aufgrund der Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Wärmedämmschicht bilden sich Zugspannungen in der Schicht aus, die bei hohen Temperaturen relaxieren. Beim Abkühlen bauen sich Druckspannungen auf. Sind die Substrate gekrümmt, ergeben sich zusätzliche Zugspannungen in radialer Richtung. Sie können Risse an der Grenzfläche TGO/Wärmedämmschicht vorantreiben, sind aber in der Regel nicht versagensauslösend. Hierzu bedarf es der Bildung einer TGO [4]. Allerdings sind sie ein wesentlicher Grund für das frühzeitige Versagen am gekrümmten Randbereich [4].

## 4 Experimentelle Methoden zur Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Schichtsysteme

### 4.1 Thermisches Spritzen

Der Bondcoat und die keramischen Schichten wurden mittels Plasmaspritzen hergestellt. Der Prozess des Plasmaspritzens sowie weitere verbreitete Arten des thermischen Spritzens und der Schichtaufbau sollen im Folgenden auf der Basis von [11] näher erläutert werden. Unter dem Begriff der thermischen Spritztechnik werden u. a. Verfahren zum Beschichten von Bauteilen mit verschiedensten Werkstoffen zum Schutz gegen Verschleiß, Korrosion, zur Wärmedämmung und zum Erzielen von elektrischen oder magnetischen Eigenschaften zusammengefasst. Die DIN EN 657 legt das zu Grunde liegende Prinzip durch die Definition des thermischen Spritzens fest. Der Spritzwerkstoff kann in Pulver-, Draht- oder Stabform vorliegen. In allen Fällen wird der Spritzwerkstoff einer energiereichen Wärmequelle innerhalb oder außerhalb eines Spritzgerätes zugeführt und darin an-, auf-, abgeschmolzen oder für eine Plastifizierung nur aufgeheizt. Die Partikel werden durch einen Gasstrom auf das Substrat beschleunigt, wo sie sich schichtbildend (Splat-Bildung) niederschlagen [Abb. 9] [11].



**Abb. 9:** Entstehung einer thermisch gespritzten Schicht [11].

Da das Substrat während des Beschichtungsprozesses in der Regel nur einer geringen thermischen Belastung unterliegt, wird es nicht aufgeschmolzen. In Anlehnung an die DIN EN 657 werden die Verfahren des thermischen Spritzens nach Art der Wärmequelle [Abb. 10] eingeteilt. Am weitesten verbreitet sind das Flamspritzen, das Hochgeschwindigkeitsflamspritzen, das Lichtbogenspritzen und das Plasmaspritzen [11].

**Flammspritzen (FS – Flame spraying):** Das Beschichtungsmaterial wird durch eine Brenngas-Sauerstoffflamme aufgeschmolzen und dann auf das Werkstück gespritzt. Der Spritzzusatz kann pulver-, stab-, draht- oder schnurförmig sein. Als Brenngas können z. B. Acetylen, Propan oder Wasserstoff eingesetzt werden [11].

**Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF - High velocity oxy fuel):** Hauptunterscheidungsmerkmal zu einem konventionellen Flammspritzbrenner ist die deutlich verlängerte Expansionsdüse. Daher lassen sich höhere Auftreffgeschwindigkeiten der Spritzpartikel auf dem Substrat erreichen. Die erzeugten Schichten weisen eine höhere Haftfestigkeit und kompaktere Struktur mit geringerer Porosität auf. Des Weiteren zeichnet sich das HVOF-Verfahren durch eine geringere Erwärmung des Beschichtungsmaterials aus [11]. Neben Gasen lassen sich auch flüssige Brennstoffe z. B. Kerosin einsetzen.

**Lichtbogenspritzen (AS - Arc spraying):** Zwei drahtförmige Spritzzusätze gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung werden mittels Lichtbogen abgeschmolzen. Das geschmolzene Material wird mit einem oder mehreren Gasstrahlen (meist Druckluft) zerstäubt und beschleunigt. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die Beschränkung auf elektrisch leitende Drähte. Außerdem sind u. a. wegen der großen Schallemission spezielle Arbeitssicherheitsmaßnahmen notwendig [11].

Durch die Variation der verwendeten Spritzbedingungen und Spritzwerkstoffe lassen sich die Eigenschaften einer Spritzschicht beeinflussen. Der Charakter und die Eigenschaften des Systems Schicht-Substrat werden durch den Schichtaufbau und die Schichtstruktur der gespritzten Schicht beeinflusst. Die Spritzschicht baut sich durch den Aufprall von einzelnen Spritzpartikeln auf. Diese breiten sich fladenförmig (Splat) auf der Substratoberfläche aus und erstarren durch Wärmeabgabe auf dem Werkstück. Thermisch gespritzte Schichten zeichnen sich durch eine lamellare Schichtstruktur aus. Je nach dem eingesetzten Spritzverfahren und Werkstoff sind sie mehr oder weniger porös, mikrorissig, heterogen und anisotrop. Des Weiteren enthält die thermisch gespritzte Schicht nicht vollkommen aufgeschmolzene-, unaufgeschmolzene-, vor dem Auftreffen auf die Substratoberfläche erkaltete- oder mit Umgebungsgasen reagierte Partikel [Abb. 9]. Durch die Vorbehandlung der Substratoberfläche können die Haftungsvoraussetzungen verbessert werden. Sie umfasst in der Regel ein Vorreinigen zum Entfernen von Öl, Fett und gegebenenfalls Farbbreständen, ein Sandstrahlen, um die Oberfläche aufzurauen und ein Vorheizen des Substrates unmittelbar vor dem thermischen Spritzen [11], [35].

Weitere Informationen zu den genannten und weiteren Prozessen werden in [11] und in [59] beschrieben.

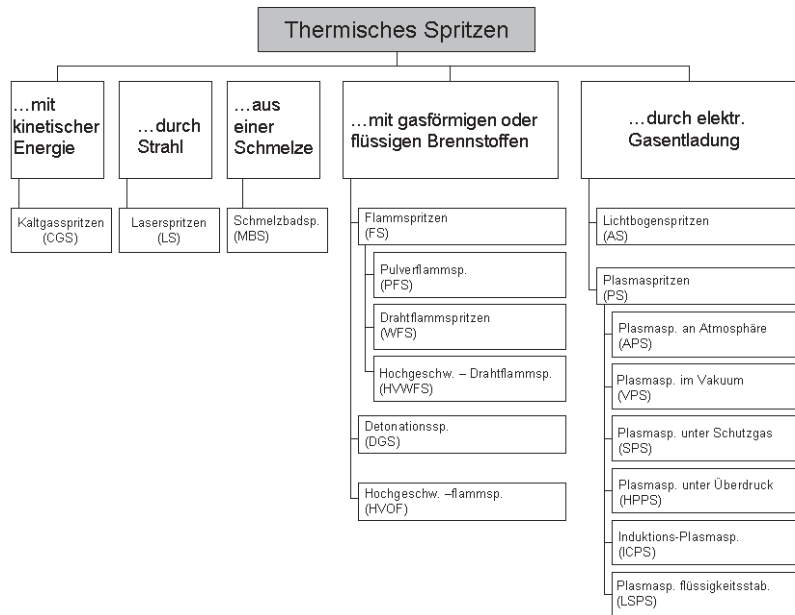


Abb. 10: Einteilung der Verfahren des thermischen Spritzens nach Art der Energiequelle [11].

### Plasmaspritzen

Im Folgenden wird das in der Arbeit verwendete Verfahren des Plasmaspritzens näher erläutert. Neben Bach et. al. [11] bieten zum Beispiel Pawlowski [59], Bobzin et al. [60] und Chagnon et al. [61] weitere Informationen.

Beim Plasmaspritzen wird zwischen einer fingerförmigen, thoriumdotierten Wolframkathode und einer zur Düse ausgebildeten Kupferanode mit Hilfe eines Hochspannungsimpulses ein Lichtbogen gezündet. Beide Elektroden sind wassergekühlt. In diesen Lichtbogen werden die Plasmagase (Wasserstoff, Argon, Helium, Stickstoff) eingeleitet und durch den Lichtbogen in den Plasmazustand überführt. Dabei stoßen die von der Kathode emittierten und durch das Potenzial beschleunigten Elektronen mit den Atomen des Arbeitsgases zusammen und ionisieren diese teilweise. Molekulgase werden durch die Energie des Lichtbogens zunächst dissoziiert und erst dann ionisiert. Grundsätzlich lässt sich bei gleicher zugeführter elektrischer Energie feststellen, dass bei der Verwendung von Argon als Plasmagas aufgrund seiner vergleichsweise niedrigen Enthalpie hohe Plasmatemperaturen erreicht werden können. Durch die thermische Expansion und den dadurch steigenden Druck ergibt sich eine hohe Plasmageschwindigkeit. Durch Helium kann die Plasmageschwindigkeit noch weiter erhöht werden. Molekulgase können hingegen schon bei niedrigen Temperaturen große Energiegehalte speichern; daher ist das Plasma langsamer und heißer, z. B. ein Stickstoff / Wasserstoff Plasma. Nach Verlassen des Lichtbogens, meist unmittelbar an der Austrittsmündung der Düse, rekombinieren die Ionen und Elektronen des Plasmas zu Atomen und Molekülen.



#### 4 Experimentelle Methoden zur Herstellung und Charakterisierung

---

Dabei wird die gespeicherte Energie in Form von Wärme freigesetzt. Durch einen entsprechend positionierten Injektor wird der pulverförmige Spritzwerkstoff mit Hilfe eines Trägergasstromes (in der Regel Argon) in die energiereichste Zone des Plasmafreistrahles eingeblasen. Dadurch wird ein möglichst hoher Aufschmelzungsgrad erreicht. Die Pulverpartikel werden durch den Plasmagasstrom mitgerissen und beschleunigt; gleichzeitig werden sie aufgeschmolzen, indem das rekombinierte Plasmagas seine Energie auf die Partikel überträgt. Die Verweilzeit der Pulverpartikel im Plasmastrahl und die Flugbahn der Partikel werden durch die Durchflussrate des Trägergases, die Geometrie des Pulverinjektors und die Partikelgröße beeinflusst. Die Größe der beim Plasmaspritzen üblicherweise eingesetzten Pulverpartikel liegt zwischen 10 und 100  $\mu\text{m}$ . Zur Beschichtung von Bauteilen, wird der Plasmafreistrahle mit dem darin transportierten, aufgeschmolzenen Spritzpulver über die zu beschichtende Oberfläche geführt. Die Menge des zugeführten Pulvers pro Zeiteinheit, die Verfahrensgeschwindigkeit des Plasmabrenners und die Anzahl der Übergänge bestimmen die Schichtdicke. Die Geschwindigkeit und die Viskosität der aufgeschmolzenen Pulverpartikel beeinflussen das Verhalten der Pulverpartikel beim Aufprall auf das Substrat. Dabei kann sich beim Aufprall nur ein vollständig aufgeschmolzenes Partikel flach ausbreiten und an die Oberflächentopographie anschmiegen. Eine dichte und deckende Schicht wird durch die An- und Überlagerung vieler Spritzteilchen gebildet [Abb. 9]. Dabei werden auch unvollständig aufgeschmolzene Teilchen, die beim Auftreffen nicht völlig aufgeschmolzen sind, in die Schicht eingelagert. Sie passen sich der Oberflächenkontur nur ungenügend an, so dass Poren entstehen. Einige der ungeschmolzenen Teilchen prallen auch wieder von der Oberfläche ab, wodurch sich der Auftragswirkungsgrad verschlechtert. Als dominierender Haftungsmechanismus einer thermischen Spritzschicht lässt sich die mechanische Verklammerung der auftreffenden Teilchen mit der aufgerauten Oberfläche (Adhäsion), sowie die Verbindung der Teilchen untereinander (Kohäsion) festhalten [11], [35].

Die plasmagespritzten Wärmedämmschichten zeichnen sich in der Regel durch eine lamellare Mikrostruktur aus. Dabei liegen viele interlamellare Grenzflächen und Risse parallel zu der Metall-Keramik-Grenzfläche vor. Die Porosität liegt in der Regel zwischen 10-25 Vol.-% [37], [62].

Aus diesen Mikrostrukturkennzeichen ergeben sich die für APS-Wärmedämmschichten typischen Eigenschaften: moderate Dehnungstoleranz und niedrige Wärmeleitfähigkeit [37].

Im Folgenden werden die beiden zur Schichtherstellung (Bondcoat, Keramikschichten) verwendeten Verfahren beschrieben.

##### ***Herstellung des Bondcoats über Vakuum Plasmaspritzen (VPS)***

Für die Bondcoat Herstellung wurde das Vakuum Plasmaspritzen verwendet. Der Beschichtungsprozess beim Vakuum Plasmaspritzen erfolgt in einer Vakuumkammer, die vor der eigentlichen Beschichtung auf einen Druck unter 0,1 mbar evakuiert und zur Beschichtung mit Argon auf einen Arbeitsdruck von etwa 50 mbar geflutet wird. Die auf diese Weise vorliegenden inerten Bedingungen erlauben eine Verarbeitung von oxidationsanfälligen Pulvern ohne wesentliche Sauerstoffzunahme. Durch Einstellung geeigneter Prozessparameter lassen sich nahezu dichte Schichten herstellen [4].

Die Durchführung des Vakuum Plasmaspritzens des CoNiCrAlY-Bondcoats erfolgte in einer Anlage der Firma Sulzer Metco.

Als Plasmagase wurden Argon (50 slpm) und Wasserstoff (9 slpm) eingesetzt. Die Lichtbogenleistung lag bei ungefähr 45 kW (640 A) und der Spritzabstand bei 275 mm. Die Substrattemperatur wurde während des Beschichtungsprozesses mit einem Pyrometer überwacht und betrug ca. 750°C-800°C.

Als Pulver wurde das CoNiCrAlY-Pulver AMDRY 9954 der Firma Sulzer Metco, mit der in Tabelle 2 aufgeführten chemischen Zusammensetzung, eingesetzt.

**Tabelle 2:** Chemische Zusammensetzung des Bondcoat-Pulvers. Analyse gemäß Hersteller (Sulzer Metco Europe GmbH).

Element	Al	C	Co	Cr	Fe	Ni
Gew. %	8,05	0,01	37,95	20,95	0,03	32,37

Element	P	S	Se	Y	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Gew. %	<0,01	<0,01	<0,001	0,43	0,044	0,01

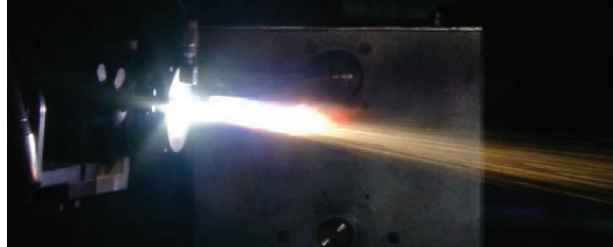
##### ***Herstellung von YSZ- und Mg-Al-Spinell-Schichten über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)***

Für die Herstellung der keramischen Schichten wurde der atmosphärische Plasmaspritzprozess angewendet. Beim atmosphärischen Plasmaspritzen [Abb. 11] findet die Beschichtung unter atmosphärischen Bedingungen statt. Die Prozesskosten lassen sich daher wesentlich reduzieren. Dieses Verfahren wird deshalb für nicht oxidationsanfällige Materialien wie Oxide verwendet. Bei Wärmedämmschichten ist eine höhere Porosität erwünscht, daher ergibt sich

#### 4 Experimentelle Methoden zur Herstellung und Charakterisierung

---

durch die niedrigeren Teilchengeschwindigkeiten im Vergleich zum VPS-Prozess kein Nachteil [4].



**Abb. 11:** F4-Brenner + aufgeschmolzene Pulverpartikel.

Die Durchführung des atmosphärischen Plasmaspritzens erfolgte, soweit nicht anders angegeben, an einer A3000-Anlage der Firma Sulzer Metco mit F4-Brenner (max. Leistung 50 kW, ein Elektrodenpaar). Als Plasmagase wurden Argon und Wasserstoff eingesetzt. Wenn nicht anders erwähnt, erfolgte die Verwendung folgender Spritzparameter für YSZ bzw. Mg-Al-Spinell [Tabelle 3]. Die Spritzparameter wurden zuvor speziell für das YSZ-Pulver (industrielle Herstellung) bzw. das Mg-Al-Spinell-Pulver (industrielle Herstellung bzw. interne Herstellung im IEK-1, Forschungszentrum Jülich) bezüglich der für Einlaufschichten optimalen Porosität (15-25 %) und Härte (400-600 HV 0,5) optimiert. Für die Durchführung der Quecksilberporosimetrie, für Sinterexperimente und die E-Modul-Bestimmung wurden freistehende Schichten benötigt. Die Herstellung erfolgte durch Spritzen der Schichten auf Stahlsubstrate und anschließendem Ablösen mit Salzsäure.

**Tabelle 3:** Optimierte Spritzparameter für das atmosphärische Plasmaspritzen.

	YSZ-Pulver	Mg-Al-Spinell-Pulver
Brenner	F4	F4
Stromstärke [A]	600	500
Plasmagase Ar:H <sub>2</sub> [slpm]	40:10	40:10
Trärgas [slpm]	3,5	3,5
Tellerdrehzahl (Pulverförderer) [%]	5	5
Kühlung vorne / hinten [bar]	5 / 4	5 / 4
Spritzabstand [mm]	80	60
Robotergeschwindigkeit [mm/s]	250	250
Mäanderabstand [mm]	2	2

## 4.2 Partikeldiagnostik

Die Technik der Partikeldiagnostik während des thermischen Plasmaspritzens liefert die Partikelgeschwindigkeit und die Partikeltemperatur der Pulverteilchen. Im Forschungszentrum Jülich (IEK-1) stehen zwei Methoden zur Verfügung, die im Rahmen der Untersuchung des Einflusses der Pulverzusammensetzung auf das Versagen eingesetzt wurden.

### 4.2.1 Accuraspray-g3 Diagnostik System

Das Accuraspray-g3 Diagnostik System [Abb. 12] [63] liefert die Partikelcharakteristika, Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur in einem Messvolumen, errechenbar aus dem Durchmesser von 3 mm und der Länge 25 mm. Die Partikelgeschwindigkeiten ergeben sich aus einer Kreuzkorrelation der Signale, welche an zwei dicht nebeneinander befindlichen Stellen aufgenommen werden. Die Partikeltemperatur wird durch Zwei-Farben-Pyrometrie ermittelt. Mit Hilfe des Accuraspray-Systems ist es weder möglich, die Streuung und Standardabweichung der Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur, noch die Partikeldurchmesser zu bestimmen. Eine weitere Systemkomponente ist eine CCD-Kamera, welche die Intensitätsanalyse (Position, Größe, Verteilung), entlang einer Linie in Spritzdistanz senkrecht zum Partikelstrom, ermöglicht.

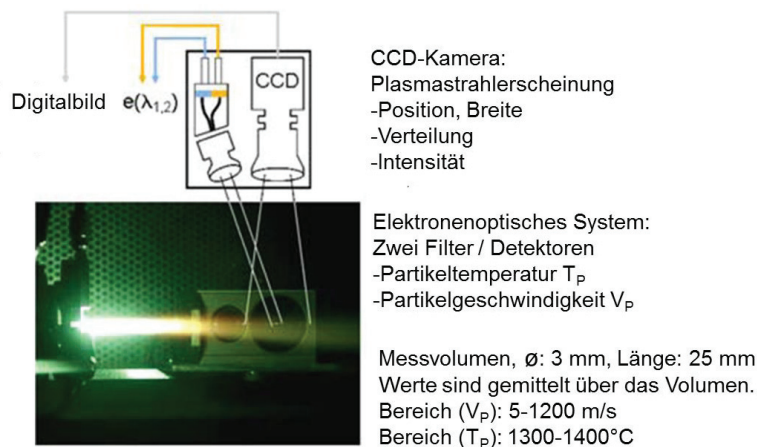


Abb. 12: Funktionsweise des Accuraspray-Messsystems (nach [63]).

### 4.2.2 DPV-2000 Diagnostik System

Mit dem DPV-2000 System [63], [64] [Abb. 13] lassen sich, aufgrund des kleineren Messvolumens von 1,4 mm<sup>2</sup> x 1,9 mm [63], Einzelpartikelgeschwindigkeiten und Einzelpartikeltemperaturen bestimmen. Das System arbeitet nach dem 2-Wellenlängen-Infrarotpyrometer-Verfahren

#### 4 Experimentelle Methoden zur Herstellung und Charakterisierung

und dem Lichtschrankenprinzip. Die Partikelgeschwindigkeit wird mit Hilfe eines Doppelspaltens bestimmt. Dieser befindet sich im Messkopf und wird durch eine Linse in den Plasmastrahl abgebildet. Auf diese Weise werden Lichtschranken erzeugt. Aus dem Abstand der beiden Lichtschranken  $\Delta s$  und der Zeitdifferenz  $\Delta t$  der beiden Signale, die von zwei Photodetektoren registriert werden, sobald ein Partikel die zwei Lichtschranken passiert hat, wird die Geschwindigkeit des Partikels senkrecht zu den Lichtschranken ermittelt [64].

$$v = \frac{\Delta s_{\text{Lichtschranke}}}{\Delta t} \quad (2)$$

$\Delta s_{\text{Lichtschranke}}$  : Abstand der beiden Lichtschranken [m]

$\Delta t$  : Zeitdifferenz der beiden Signale [s]

$v$  : Geschwindigkeit des Partikels [m/s]

Zur Bestimmung der Partikeltemperatur wird die vom Partikel emittierte Strahlung verwendet. Dabei wird das Verhältnis der Strahlungsenergie bei zwei verschiedenen Wellenlängen bestimmt, mit der Annahme, dass es sich bei den Partikeln um graue Strahler handelt und damit bei den beiden Wellenlängen gleiche Emissivität vorliegt. Für weitere Informationen siehe [63], [64].

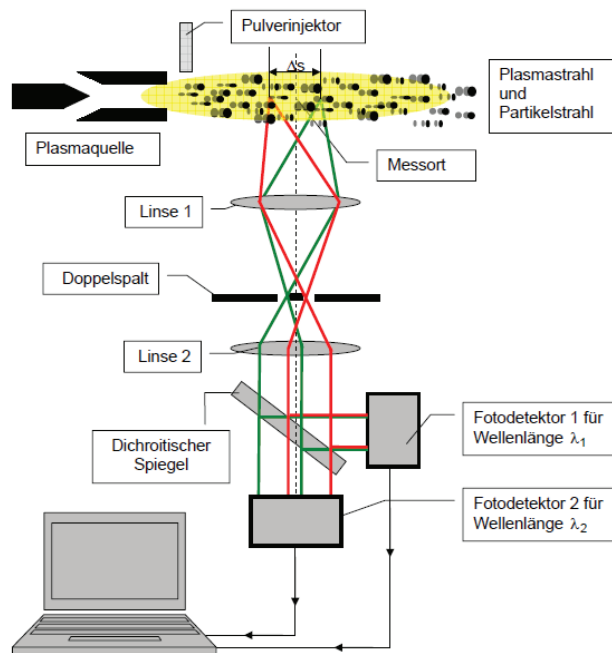
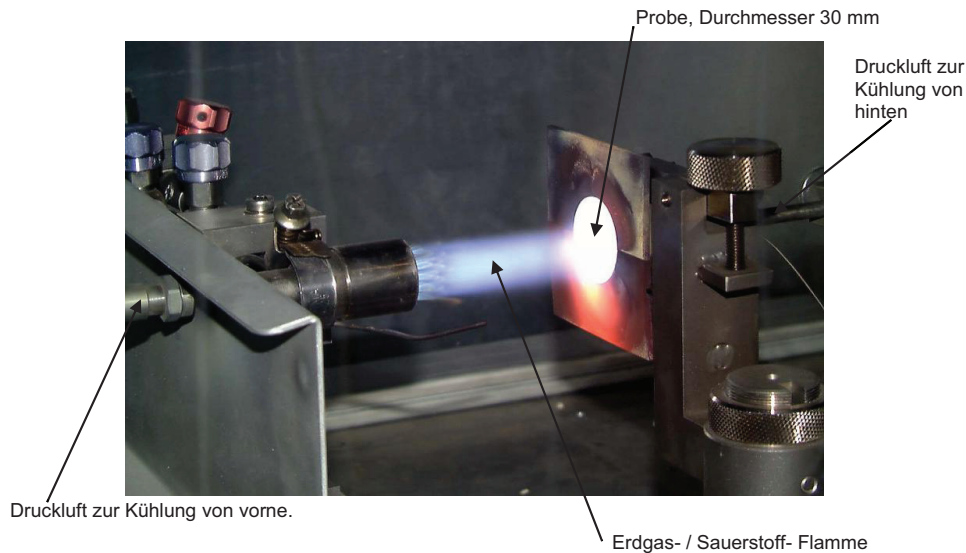


Abb. 13: Funktionsweise des DPV-2000 Messsystems [64].

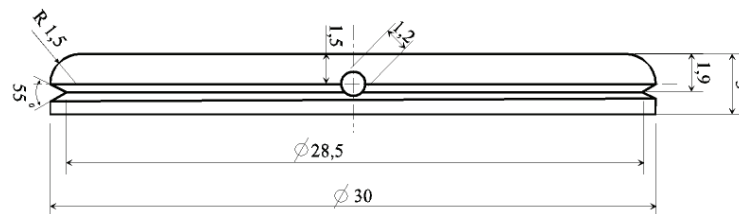
### 4.3 Thermozyklierung und Schallemissionsprüfung

Die Thermozyklierung zur Bestimmung der Lebensdauer der Wärmedämmschichten erfolgte in einer Zykliereinrichtung [Abb. 14], in der die Probenoberfläche mit einem Erdgasbrenner aufgeheizt wird.

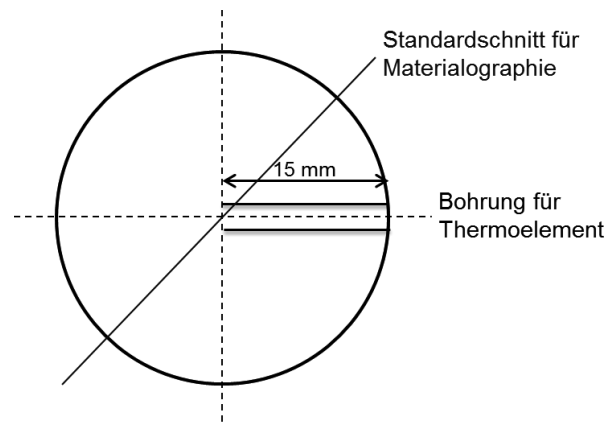


**Abb. 14:** Thermozyklrierstand mit Brenner und Probe im Halter, sowie Kühlluftzufuhr [65].

Als Proben wurden scheibenförmige Substrate (Inconel738) mit 30 mm Durchmesser und 3 mm Dicke verwendet, welche eine weitgehend homogene Erwärmung der Probenoberfläche ermöglichen [Abb. 15], [Abb. 16]. Der äußere Rand der Proben war zur Reduzierung von Spannungen mit einem Radius versehen. Mit Hilfe einer in den Randbereich eingearbeiteten Nut wurde sowohl bei der Beschichtung als auch bei der Zyklierung die Einspannung der Probe ermöglicht [Abb. 14]. Die Einspannung am Außenrand erzeugt eine Temperaturabsenkung im äußeren Randbereich, die ein frühzeitiges Versagen aufgrund der Substratkrümmung verhindert [4].



**Abb. 15:** Geometrie der zur Zyklierung verwendeten Proben [4].



**Abb. 16:** Aufsicht der zur Zyklierung verwendeten Proben (Schicht oben). Eingezeichnet ist auch die Lage des Standardschnitts für die materialographische Präparation (nach [4]).

Die Proben wurden mit einem 150  $\mu\text{m}$  dicken VPS-Bondcoat (Pulver: Amdry 9954) und einer 1000  $\mu\text{m}$  dicken APS-Einlaufschicht beschichtet. Bei dieser Wärmedämmschicht handelte es sich um ein Doppelschichtsystem. Dieses bestand aus einer 200  $\mu\text{m}$  dicken YSZ-Schicht und einer 800  $\mu\text{m}$  dicken Mg-Al-Spinell-Schicht. Während der gesamten Zyklierung wurde die Probenrückseite mit Pressluft gekühlt, um den Temperaturgradienten einzustellen. Der Brenner befand sich in der Heizphase vor der Probe, in der anschließenden Abkühlzeit wurde er über einen pneumatisch bewegten Schlitten entweder zur Seite gefahren und die Probe zusätzlich von vorne mit Pressluft gekühlt oder der Brenner wurde mit geringerer Heizleistung vor der Probe betrieben. Die Oberflächentemperatur wurde mit Hilfe eines Pyrometers unter Annahme einer Emissivität von 1 und die Substrattemperatur über ein Thermoelement gemessen. Dieses wurde in eine Bohrung im Substrat eingeführt und befand sich mittig in der Probe [Abb. 15]. Der Zeitpunkt, an dem 30 % der Schicht abgeplatzt sind, wurde als Versagenszeitpunkt festgelegt.

#### **Einfluss der Emissivität auf die Temperaturmessung [66]**

Für die Interpretation der während der Zyklierung mit Hilfe der Pyrometer gemessenen Oberflächentemperaturen spielen die verwendeten Emissivitätswerte eine wichtige Rolle. Die Oberflächentemperatur wurde unter der Annahme einer Emissivität von 1 ermittelt. Eine Emissivität von 1 weisen Körper auf, die alle auf sie fallende Strahlung absorbieren. Es treten somit weder Reflektion noch Transmission auf. Bei jeder Wellenlänge wird die maximal mögliche Energie abgestrahlt. Die Strahldichte ist winkelunabhängig. Bei einer Schicht aus Mg-Al-Spinell handelt es sich allerdings um keinen schwarzen Strahler, daher liegt die wahre Temperatur höher.

Das Plancksche Strahlungsgesetz (Formel 3) stellt den grundlegenden Zusammenhang für die berührungslose Temperaturmessung dar. Die Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Strahlungsdichte in den Halbraum in Abhängigkeit von Wellenlänge und Temperatur [66].

$$M_{\lambda S} = \frac{2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{h \cdot c / \lambda \cdot k \cdot T} - 1} = \frac{C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{C_2 / \lambda \cdot T} - 1} \quad (3)$$

$$C_1 = 2 \cdot \pi \cdot h \cdot c^2 \quad (4)$$

$$C_2 = \frac{h \cdot c}{k} \quad (5)$$

$k$  : Boltzmann Konstante [J/K] ( $1,38065 \cdot 10^{-23}$  J/K)

$\lambda$  : Wellenlänge [m]

$c$  : Lichtgeschwindigkeit [m/s] (299792458 m/s)

$h$  : Plancksches Wirkungsquantum [J · s] ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  J · s)

$M_{\lambda S}$  : Spektrale spezifische Ausstrahlung [W/m<sup>3</sup>]

$T$  : Temperatur [K]

$$C_1: 3,74 \cdot 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$$

$$C_2: 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{m}$$

Die vom Pyrometer gemessene Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt sich aus:

$$I(T) = \int R(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot M_{\lambda S} d\lambda \quad (6)$$

$\varepsilon(\lambda)$  : Emissivität [-]

$I(T)$  : Vom Pyrometer gemessene Intensität [W/m<sup>2</sup>]

$R(\lambda)$  : Abschwächung des Pyrometersignals durch Optik etc. [1]

Die Emissivitätswerte für Mg-Al-Spinell wurden von der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik (LEAT) bei ca. 1400°C gemessen und liegen bei ca. 0,97.

Durch eine Korrelation zwischen den unter Verwendung von  $\varepsilon = 1$  bei 1400°C gemessenen Intensitäten und den errechneten Intensitäten mit  $\varepsilon \approx 0,97$  ergibt sich für 1400°C eine Tem-



peraturunterschätzung von ca. 34°C. Dies ist zu berücksichtigen, wenn in den folgenden Kapiteln die Zyklierergebnisse und Lebensdauern vorgestellt werden.

##### Schallemissionsprüfung

Die Schallemissionsprüfung im Zyklierstand dient der Detektion des Versagenszeitpunktes der Wärmedämmschichten während der Zyklierung. Bei der Schallemissionsprüfung [67] handelt es sich um eine zerstörungsfreie Prüfmethode.

Feste Materialien verhalten sich elastisch. Durch Erhöhung der Last und Dehnung wird die gespeicherte elastische Energie erhöht. Wird eine Elastizitätsgrenze überwunden, kommt es je nach Zähigkeit des Materials zunächst zur plastischen Verformung oder direkt zum Bruch. Der Bruch führt zu einem kurzzeitigen Bewegungsstoß, einem Schallemissionsereignis. Die Ausbreitung der elastischen Wellen kann mit geeigneten Sensoren aufgenommen, verstärkt und analysiert werden. Ein wesentliches Element der Schallemissionsprüfung ist die Bestimmung des Quellortes. Dabei werden die Laufzeitunterschiede zu den verschiedenen Sensorpositionen am Prüfobjekt ausgewertet. Der genaue Zeitpunkt des Quellvorgangs kann dabei nicht bestimmt werden. Es lassen sich lediglich die Unterschiede der Ankunftszeiten ( $\Delta t$ ) zwischen den Sensoren bestimmen [67]. Die Abstandsdifferenz der Quelle zu zwei Sensoren errechnet sich aus [67]:

$$\Delta s_{\text{Sensor}} = \Delta t \cdot v \quad (7)$$

$\Delta s_{\text{Sensor}}$  : Abstandsdifferenz der Quelle zu zwei Sensoren [m]

$\Delta t$  : Unterschiede der Ankunftszeiten [s]

$v$  : Schallgeschwindigkeit im Material [m/s]

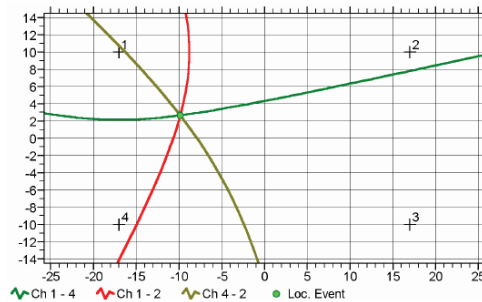
Die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit erfolgt über [68]:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (8)$$

$\rho$  : Dichte des Materials [kg/m³]

$E$  : E-Modul des Materials [Pa]

Alle Punkte mit konstanter Abstandsdifferenz zu zwei Sensoren liegen auf einer Hyperbel. Am Schnittpunkt von mehreren Hyperbeln liegt der Quellort [67] [Abb. 17].



**Abb. 17:** Ortsermittlung über Lokalisierungsprozessor. Am Schnittpunkt von mehreren Hyperbeln liegt der Quellort [67]. x, y-Achse: Abstand in relativer Einheit.

Für die Schallemissionsmessung während der Zyklisierung wurden auf die Rückseite der Zyklierprobe vier Schalleiter angeschweißt. Das Aufnahme- und Prozessequipment basierte auf der Software AMSY-5 von VALLEN Systems GmbH (Icking, Germany). Die Schallemissionsauswertung erfolgte mit dem Programm VISUAL AE (acoustic emission) von VALLEN. Bei den durch VISUAL AE ausgewerteten Daten handelte es sich um die Amplitude, die Zeitspanne zwischen der Signalregistrierung eines Kanals zur Signalregistrierung der anderen Kanäle und die Energie des Signals. Außerdem erfolgte die Bestimmung des Quellortes über den Lokalisierungsprozessor.

#### 4.4 Materialographische Präparation

Die Proben wurden für die Herstellung von Querschliffen (für Rasterelektronenmikroskopie, Vickers-Härte und Lasermikroskopie) mit einem Einbettmittel auf Epoxidharzbasis (Araldit DBF, BODO Müller Chemie GmbH) mit Härter HY 951 eingebettet. Die Einbettung erfolgte in einem Vakuumeinbetttopf (Fa. Buehler) bei 0,2 bar. Nach Aushärtung wurden die Proben in eine Präparationsmaschine (Saphir 550 + Rubin 520, Firma ATM) eingespannt und mit SiC-Schleifpapier mit variierender Körnung bis zu 4000er Papier geschliffen. Zur Politur der Querschliffe wurden Minimets (Einzelprobenbeweger) der Firma Buehler mit einem perforierten Chemiefasertuch und einer Diamant- bzw.  $\text{SiO}_2$ -Suspension mit 3, 1 bzw. 0,5  $\mu\text{m}$  verwendet.

### 4.5 Schichtcharakterisierung

#### 4.5.1 Physikalische Prüfmethoden

##### Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie [69] dient zur Bestimmung der Porenweitenverteilung von Festkörpern im Bereich von Makro- und Mesoporen und liefert zuverlässige Informationen über die Porengrößenverteilung (offene Porosität), das Porenvolumen sowie über die scheinbare und wahre Dichte der meisten porösen Materialien. Die Technik beruht auf der Intrusion der nicht benetzenden Flüssigkeit Quecksilber in ein poröses System bei angelegtem Druck. Ohne Druck würde Quecksilber nur wenig in die Poren des Materials eindringen. Die Washburn-Gleichung dient dabei zur Berechnung der Porenweite aus dem Druck [69].

$$d_Q = - \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{P} \quad (9)$$

$\theta$  : Benetzungswinkel [°]

$\gamma$  : Oberflächenspannung des Quecksilbers [N/m]

$d_Q$  : Porendurchmesser der mit Quecksilber gefüllten Poren [ $\mu\text{m}$ ]

$P$  : Druck [MPa]

Die Porosität ergibt sich aus [2]:

$$p = \frac{100}{1 + \frac{1}{V_{\text{spez}} \cdot \rho_0}} \quad (10)$$

$\rho_0$  : Theoretische Materialdichte [ $\text{g}/\text{mm}^3$ ]

$p$  : Offene Porosität [%]

$V_{\text{spez}}$  : Spezifisches Porenvolumen [ $\text{mm}^3/\text{g}$ ]

Bei der Messung sollte die Füllung der jeweiligen Poren möglichst unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgen. Daher hängen die Ergebnisse der Messung von der Geschwindigkeit des Druckaufbaus ab [69].

Die Durchführung der Quecksilberporosimetrie erfolgte mit dem Gerätetyp Pascal 140 für den Niederdruckteil von 0.01-400 kPa und mit dem Gerätetyp 440 für den Hochdruckteil bis 400 MPa der Firma Porotec. In den Geräten wird die Änderung des Füllhöhenstandes des

Quecksilbers mit steigendem Druck im Gefäß registriert und daraus das spezifische Porenvolumen  $V_{spez}$  bestimmt.

### BET-Methode

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche  $a_s$  der verwendeten Pulver und as-sprayed Schichten wurde die von Brunauer, Emmett und Teller entwickelte Methode [70] (BET-Methode) verwendet. Bei dieser Methode (Stickstoffphysisorption) [71] wird die Adsorption von Gasmolekülen an Festkörperoberflächen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche verwendet. Der Einsatz von Stickstoff beruht auf dessen schwacher und unspezifischer Adsorption auf dem Katalysator bzw. der Trägeroberfläche. Als Physisorption bezeichnet man eine Art Kondensation, bei der die Moleküle der ersten Schicht keine chemische Bindung, sondern nur eine schwache Wechselwirkung über Van der Waals-Kräfte mit der Oberfläche eingehen. Im Gegensatz zur Chemisorption (Ausbildung einer Adsorptionsschicht) bildet sich bei der Physisorption eine Mehrschichtadsorption aus [71].

Es gilt [71]:

$$a_s = \frac{n_{Mon} \cdot N_A \cdot A_{N_2}}{m_{Adsorbens}} \quad (11)$$

$a_s$ : Adsorption [ $m^2/g$ ]

$A_{N_2}$ : Platzbedarf für ein  $N_2$ -Adsorbatmolekül [ $m^2$ ] ( $16,2 \cdot 10^{-20} m^2$ )

$n_{Mon}$ : Monolagenkapazität, errechnet aus dem Achsenabschnitt und der Steigung der BET-Isotherme [-]

$N_A$ : Anzahl der Moleküle [-]

$m_{Adsorbens}$ : Einwaage des Katalysators (Adsorbens) [g]

Als Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode muss die Oberfläche energetisch homogen sein und es dürfen keine Wechselwirkungen in der ersten Adsorptionsschicht vorhanden sein. Die Adsorptionsenergie für die erste Schicht beträgt 20 kJ/mol und ist für alle weiteren Schichten gleich der Kondensationsenthalpie [71].

Die Durchführung der BET-Methode erfolgte am AREAmeter der Firma Ströhlein Instruments. Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche diente folgende Gleichung:

$$A_{spez} = \frac{0,14 \cdot \Delta h}{\Delta g} \quad (12)$$

$A_{spez}$ : Spezifische Oberfläche [ $m^2/g$ ]

$\Delta h$  : Druckunterschied [m]

$\Delta g$  : Einwaage [g]

$0,14$ : Faktor [m]

#### Röntgenographische Phasenanalyse

Trifft Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge  $\lambda$  auf einen Kristall, so kommt es zu Interferenzen zwischen den an den verschiedenen Netzebenen einer Netzebenenschar (hkl) teilreflektierten Röntgenstrahlen. Diese reflektierten Strahlen können sich nur dann zu einem messbaren Effekt aufaddieren, wenn die Gangunterschiede zwischen den an benachbarten Netzebenen reflektierten Strahlen der Wellenlänge  $\lambda$  der angewendeten Strahlung oder einem ganzzahligen Vielfachen ( $n \cdot \lambda$ ) entsprechen. Aufgrund der geometrischen Beziehung berechnet sich der Wegunterschied zu:  $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ . Somit ergibt sich die Braggsche Gleichung [72]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (13)$$

$\lambda$  : Wellenlänge [m]

$\theta_0$  : Bragg-Winkel [°]

$d_{hkl}$  : Netzebenenabstand [m]

$n$  : ganzzahliges Vielfaches [-]

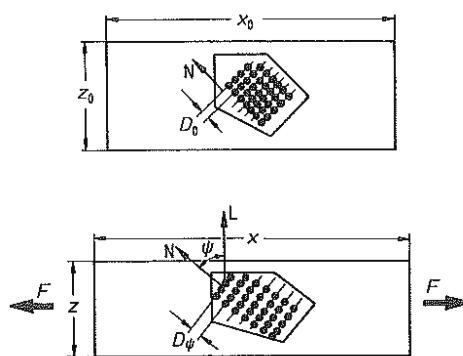
Für weitere Informationen siehe [72].

Die XRD-Analysen wurden im IEK-1 und IEK-2 des Forschungszentrums Jülich mittels eines Pulverdiffraktometers D4 (IEK-1 und IEK-2) bzw. ENDEAVOR (IEK-2) der Firma BRUKER und eines Diffraktometers der Firma Philips X'Pert MRD (IEK-2) und Cu-K $\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die qualitative Auswertung erfolgte mit dem Programm EVA bzw. Highscore (Diffraktogramme vergleichende Methode) und die quantitative Auswertung mit dem Programm TOPAS bzw. Highscore (Rietveldanalyse). Bei plasmagespritzten Schichten ist bei der quantitativen Analyse eine gewisse Ungenauigkeit aufgrund der inhomogenen Kristallverteilung zu berücksichtigen.

### **Eigenspannungen** [73]; [74]

Zur Bestimmung des Spannungszustandes nach der Thermozyklierung wurde eine Eigenspannungsmessung durchgeführt. Eigenspannungen werden auf röntgenographischem Wege indirekt aus Gitterdehnungsmessungen an kristallinen Festkörpern unter Zuhilfenahme elastizitätstheoretischer Zusammenhänge ermittelt. Bei Eigenspannungen handelt es sich um Spannungen in einem als abgeschlossenes System zu betrachtenden Bauteil, auf das keine äußeren Kräfte und/oder Momente wirken. Eine zweckmäßige Definition von Eigenspannungen beruht auf der Einteilung in erste, zweite und dritte Art. Eigenspannungen erster Art sind über größere Werkstoffbereiche, z. B. mehrere Kristallite eines Vielkristalls, konstant. Eigenspannungen zweiter Art sind hingegen nur über kleine Werkstoffbereiche, z. B. Einzelkristallite, nahezu homogen. Eigenspannungen dritter Art sind auch über kleinste Werkstoffbereiche, z. B. mehrere Atomabstände, inhomogen. Der örtlich vorliegende Eigenspannungszustand setzt sich aus den drei Eigenspannungsanteilen zusammen. Eigenspannungen erster Art werden auch als Makroeigenspannungen, Eigenspannungen zweiter und dritter Art als Mikrospannungen bezeichnet. Beugungsverfahren ermöglichen sowohl die Bestimmung makroskopischer Spannungszustände, als auch die Untersuchung von Mikrospannungen zwischen den verschiedenen Werkstoffphasen und Kristallgruppen.

Unter Einwirkung elastischer Spannungen im Vergleich zum unbeanspruchten Zustand kommt es zu einer Veränderung der Netzebenenabstände. Dies wird in [Abb. 18] deutlich. Das Bild zeigt die Gitteranordnung eines kräftefreien Volumenelementes mit den Abmessungen  $x_0$  und  $z_0$ . Die Netzebenen weisen den Abstand  $D_0$  auf. Unter Einwirkung einer Kraft ändern sich die Abmessungen des Volumens zu  $x$  und  $z$ . Im mikroskopischen Bereich gehen die Gitterebenenabstände von  $D_0$  in  $D_\psi$  über [73].



**Abb. 18:** Definition von Makro- und Gitterdehnungen [73].

#### 4 Experimentelle Methoden zur Herstellung und Charakterisierung

Aus diesen können in mikroskopischen Werkstoffbereichen die Gitterdehnungen  $\varepsilon_G$  analog zur makroskopischen Dehnungsdefinition ( $\varepsilon = \frac{x - x_0}{x}$ ) bestimmt werden [73].

Es gilt:

$$\varepsilon_G = \frac{D_\psi - D_0}{D_\psi} = -\cot \theta_0 \Delta \theta \quad (14)$$

$\varepsilon_G$ : Gitterdehnung [-]

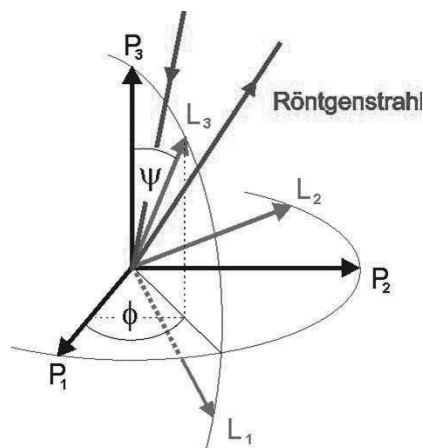
$\theta_0$ : Bragg-Winkel [°]

$D_0$ : Gitterabstand vor Dehnung [m]

$D_\psi$ : Gitterabstand nach Dehnung [m]

Die bei einer bestimmten Gitterdehnung  $\varepsilon_G$  auftretende Bragg-Winkeländerung  $\Delta \theta$  ist umso größer, je größer der Bragg-Winkel  $\theta_0$  ist. Aus diesem Grund werden Gitterdehnungsmessungen im sog. Rückstrahlbereich mit  $\theta_0 \geq 90^\circ$  durchgeführt [73].

Die elastischen Eigenschaften werden mit Bezug auf das kristallographische Koordinatensystem angegeben. Das Beugungsexperiment findet allerdings im Laborkoordinatensystem L statt. Dieses ist um die Winkel  $\phi$  ( $\varphi$ ) und  $\psi$  gegenüber dem Probenkoordinatensystem P verkippt [Abb. 19]. Daher ist eine Koordinatentransformation durchzuführen [75].



**Abb. 19:** Definition des Laborkoordinatensystems L und des Probenkoordinatensystems P [75].

Die Dehnung  $\varepsilon_{\varphi\psi}$  wird durch die Elemente des Dehnungstensors beschrieben [73].

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = (\varepsilon_{xx} \cos^2 \varphi + \varepsilon_{xy} \sin 2\varphi + \varepsilon_{yy} \sin^2 \varphi) \cdot \sin^2 \psi + \varepsilon_{zz} \cos^2 \psi + (\varepsilon_{xz} \cos \varphi + \varepsilon_{yz} \sin \varphi) \cdot \sin 2\psi \quad (15)$$

$\varepsilon_{\varphi\psi}$  : Dehnung [-]

$\varphi, \psi$  : Winkel [°]

Die Komponenten des zugehörigen Spannungstensors  $\sigma_{ij}$  sind über das Hookesche-Gesetz mit den Komponenten des Dehnungstensors  $\varepsilon_{ij}$  verknüpft. Die elastischen Konstanten  $E$  und  $\nu$  werden zu den sogenannten Voigtschen Elastizitätskonstanten  $s_2 = 2 \cdot \frac{(\nu+1)}{E}$  und

$$s_1 = -\frac{\nu}{E} \text{ zusammengefasst [73].}$$

Die Messung erfolgte an einem Diffraktometer Philips X'Pert MRD (IEK-2, Forschungszentrum Jülich) mit folgenden weiteren Bedingungen: Cu-K $\alpha$  Strahlung (40 kV, 45 mA), Polykapillar-Halblinse, Kreuzschlitzkollimator  $1 \cdot 1 \text{ m}^2$ ,  $0.27^\circ$  Parallelplattenkollimator, Proportionalzählrohr.

#### 4.5.2 Mikroskopische Prüfmethoden

##### Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie [76] rastert ein fokussierter Elektronenstrahl die Probe ab. Dabei werden durch Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe verschiedene Signale erzeugt (Sekundärelektronen SE, Rückstreuielektronen BSE und charakteristische Röntgenstrahlung). Sekundärelektronen stammen aus oberflächennahen Bereichen und besitzen eine geringe Energie (eV). Mit diesen lässt sich die Topographie der Probe abbilden. Bei den Rückstreuielektronen handelt es sich um reflektierte Elektronen mit einer Energie von einigen keV (vorliegende Arbeit: bis 4,5 keV). Die Energie ist abhängig von der Ordnungszahl des Materials. Es lässt sich ein Materialkontrast erzeugen. Mit Hilfe der charakteristischen Röntgenstrahlung lassen sich Elementverteilungen analysieren. Wird aus der Hülle eines Atoms ein Primärelektron entfernt, so wird die Lücke durch ein Elektron aus einer höheren Schale besetzt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants abgegeben. Durch die energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse (EDX) wird die Energie der Röntgenquanten analysiert.

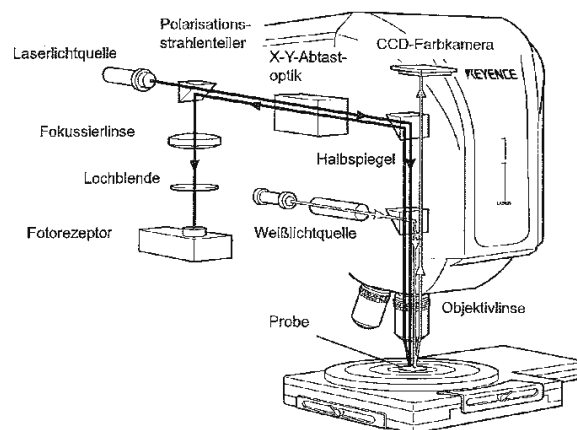


Eine weitere Detektionsmöglichkeit ist die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX). Dabei wird die Röntgenstrahlung durch Beugung an Kristallen in die spektralen Bestandteile zerlegt. Durch Einstellung des Spektrometers auf eine bestimmte Wellenlänge wird die Strahlung eines Elementes analysiert. Ein Vorteil besteht in der besseren Nachweisgrenze gegenüber EDX. Bei der Kathodolumineszenz regt der auftreffende Elektronenstrahl die Probe an, Licht auszusenden.

Für die mit Hilfe des Rückstreuелектроненkontrastes bzw. der Kathodolumineszenz erzeugten Abbildungen der Probenoberflächen und der EDX-Analysen wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss Ultra55, INCAEnergy355 verwendet. Für die WDX-Analysen wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss LEO 1530 Gemini am IEK-2 (Forschungszentrum Jülich) verwendet.

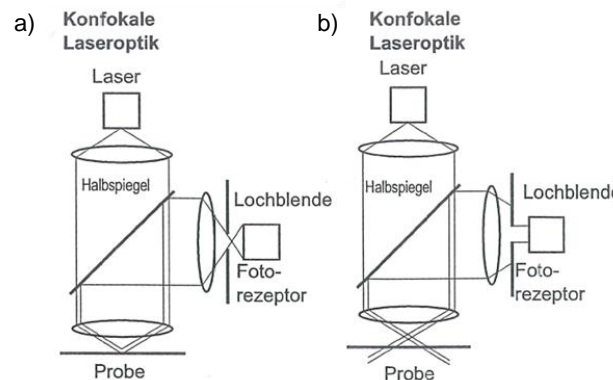
#### Lasermikroskopie

Das konfokale Lasermikroskop wurde zur Erzeugung von Mikrostrukturbildern verwendet. Dieses Mikroskop [Abb. 20] beruht auf der Laser-Konfokaltechnologie in Kombination mit einem schnellen X-Y-Scanner [77].



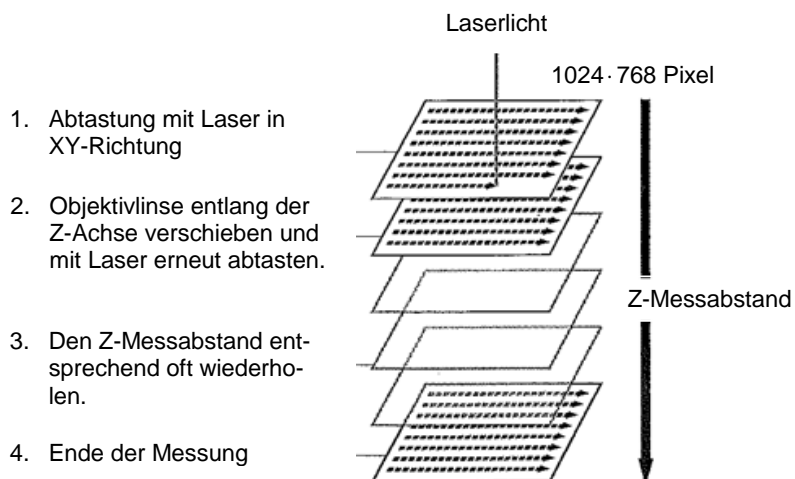
**Abb. 20:** Schematischer Aufbau des konfokalen Lasermikroskops VK 9710 [77].

Die zu analysierende Probe wird mit einer Laserlichtquelle beleuchtet. Das Licht wird zunächst an einer Linse parallelisiert und anschließend an einer zweiten fokussiert. Das von der Probe reflektierte Licht wird von einem Halbspiegel auf die Fokussierlinse umgeleitet. Eine Lochblende, welche sich vor dem Fotorezeptor befindet, absorbiert jenes Licht, welches nicht durch den Brennpunkt der Objektlinse eintritt [Abb. 21]. Somit erreicht die größtmögliche Lichtmenge den Fotorezeptor. Änderungen im Brennpunkt können gemessen werden. Sie werden als Höheninformation verwendet [77].



**Abb. 21:** Detektion des Messsignals durch den Fotorezeptor, a) bei Reflektion im Brennpunkt, b) an der Lochblende blockierter reflektierter Lichtstrahl, aufgrund von Reflektion außerhalb des Brennpunktes [77].

Der X-Y-Scanner ermöglicht die zweidimensionale Abtastung der Probenoberfläche [Abb. 22]. Zusätzlich lässt sich mit einer CCD-Farbkamera ein Farbbild erzeugen [77].



**Abb. 22:** Abtastung der Probenoberfläche mit der punktförmigen Laserlichtquelle in X-Y-Richtung, sowie durch Veränderung des Brennpunktes in Z-Richtung [77].

Für die Darstellung der Mikrostruktur wurde ein konfokales Lasermikroskop VK 9710 der Firma Keyence verwendet.

### 4.5.3 Mechanische Prüfmethoden

#### Härteprüfung nach Vickers

Bei diesem Härteprüfverfahren nach DIN EN 843-4 [78] dringt ein Diamant-Eindringkörper mit quadratischer Pyramidenform, dessen Seitenflächen in festgelegtem Winkel zueinander stehen, mit einer definierten Kraft in die Oberfläche eines Probenkörpers ein. In dieser Position wird der Eindringkörper eine bestimmte Zeit gehalten und anschließend wieder entfernt. Danach werden die Längen der Eindruckdiagonalen gemessen und daraus der Mittelwert errechnet.

Dieser Wert entspricht der mittleren Kraft je Flächeneinheit der Probenoberfläche, die tatsächlich mit dem Eindringkörper in Kontakt gekommen ist [78].

$$HV(F) = 1,8544 \cdot \frac{F}{d_E^2} \quad [78] \quad (16)$$

$d_E$  : Mittlere Diagonalenlänge des Eindrucks [m]

$F$  : Aufgebrachte Kraft (angegeben als Masse in kg, von der die Kraft  $F$  abgeleitet ist) [N]

$HV(F)$  : Vickershärte [-]

Die Vickers-Härteprüfung erfolgte an einem Leitz-Gerät zur Mikrohärtbestimmung, die Haltezeit betrug 30 Sekunden, die Kraft 4,9 N (500 g) und es wurden jeweils 20 Eindrücke pro Probe ausgeführt und der Mittelwert bestimmt.

#### E-Modul-Bestimmung über Indentation-Messung

Die Indentation-Messung [79], [80] dient der Bestimmung des E-Moduls über die aufgebrachte Kraft und die Verformung während einem Belastungs- / Entlastungszyklus. In Abb. 23 sind die typischerweise erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Der Parameter  $P$  stellt die aufgebrachte Kraft und der Parameter  $h$  die Verformung dar.

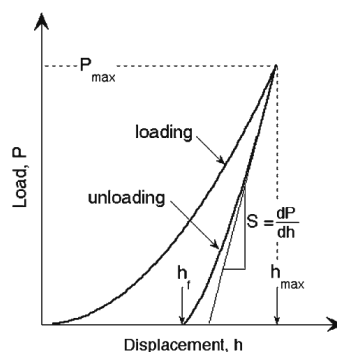


Abb. 23: Indentation Belastungs- / Verformungsdiagramm [80].

Dabei wird angenommen, dass während der Entlastung lediglich ein Abbau der elastischen Verformung stattfindet.

Der E-Modul wird aus der anfänglichen Steigung der Entlastungskurve bestimmt. Dies ergibt die elastische Steifigkeit  $S$ , mit der sich der reduzierte elastische Modulus  $E_r$  berechnen lässt.

Es gilt [79]:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (17)$$

$dh$  : Verformungsdifferenz [m<sup>2</sup>]

$dP$  : Druckdifferenz [Pa]

$S$  : Elastische Steifigkeit [N]

$$E_r = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A}} \quad (18)$$

$\beta$  : Numerischer Faktor,  $\beta = 1.034$  für den Berkovich-Indentor,  $\beta = 1.012$  für den Vickers-Indentor [81] [-]

$A$  : Kontaktfläche während der Belastung [m<sup>2</sup>]

$E_r$  : Reduzierter elastischer Modulus [Pa]

Der E-Modul lässt sich unter Verwendung von  $E_r$  berechnen. Es gilt [79]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (19)$$

$\nu$  : Poisson-Zahl der Probe [-]

$\nu_i$  : Poisson-Zahl Indentor [-]

$E$  : E-Modul Probe [Pa]

$E_i$  : E-Modul Indentor [Pa]

Es werden sowohl die elastische Verformung in der Probe, als auch die des Indentors in die Berechnung einbezogen.

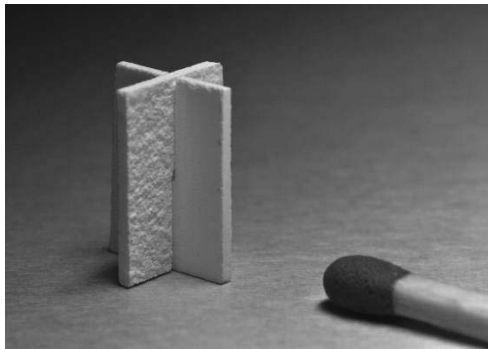
#### 4 Experimentelle Methoden zur Herstellung und Charakterisierung

---

Die Durchführung der E-Modul-Bestimmung erfolgte am IEK-2 (Forschungszentrum Jülich) mit einem Härteprüfer der Firma SCM-Instruments.

##### Relative Sinterdehnung

Für die Messung der relativen Sinterdehnung wurde das Dilatometer der Firma Setaram (Set-sys 16/18, Setaram Inc., Frankreich) verwendet. Das Dilatometer besitzt eine vertikale Messanordnung, d. h. die Probe (in Kreuzanordnung [Abb. 24]) wird auf den Boden eines zum Teil seitlich geöffneten Halterungsrohres gelegt [82].



**Abb. 24:** Mg-Al-Spinell-Einfachschicht in Kreuzanordnung.

Ein vertikaler Messstempel nimmt die Höhenänderung auf, welche im kalten Bereich über einen induktiven Wegaufnehmer erfasst wird. Das Messsignal setzt sich aus der Änderung der Probenhöhe (Sinterung und thermische Ausdehnung) und der thermischen Ausdehnung der Messapparatur (Halterungsrohr und Messstempel) zusammen [82]:

$$\delta(t) = \delta_a(t) + \delta_s(t) - \delta_{Rohr}(t) + \delta_{Stempel}(t) \quad (20)$$

$\delta$  : Gemessene Wegänderung am kalten Ende des Messstempels [ $\mu\text{m}$ ]

$\delta_a$  : Thermische Ausdehnung der Probe [ $\mu\text{m}$ ]

$\delta_s$  : Sinterschrumpf der Probe ( $\delta_s < 0$ ) [ $\mu\text{m}$ ]

$\delta_{Rohr}$  : Thermische Ausdehnung des Halterungsrohrs [ $\mu\text{m}$ ]

$\delta_{Stempel}$  : Thermische Ausdehnung des Messstempels [ $\mu\text{m}$ ]

$t$  : Zeit [s]

Der induktive Wegaufnehmer und der obere Flansch werden auf konstanter Temperatur gehalten (geregelter Heizelement für den Wegaufnehmer, geregelte Wasserkühlung für den Flansch). Sie üben daher keinen Beitrag auf die gemessene Wegänderung aus [82].

Der Beitrag des Halterungsrohres ist unabhängig von den Proben und besitzt bei gleichen Temperaturprogrammen immer die gleiche Zeitabhängigkeit. Der Messstempel hingegen bewegt sich mit der Höhenänderung der Probe, daher befindet sich ein veränderlicher Teil von ihm im heißen Bereich. Dies verursacht eine zusätzliche thermische Ausdehnung. Formel 20 verändert sich somit folgendermaßen [82]:

$$\delta(t, T(t)) = \delta_a(h(t), T(t)) + \delta_s(t, h_0, T(t)) - \delta_{Rohr}(T(t)) + \delta_{Stempel}(h(t), T(t)). \quad (21)$$

$h_0$  : Höhe der Probe vor dem Temperaturprogramm bei Raumtemperatur [ $\mu\text{m}$ ]

$h(t)$  : Höhe der Probe in Abhängigkeit von der Zeit [ $\mu\text{m}$ ]

$T(t)$  : Temperatur als Funktion der Zeit [ $^{\circ}\text{C}$ ]

Bei den gemessenen Proben handelte es sich um freistehende Mg-Al-Spinell-Schichten (zur Herstellung von freistehenden Schichten siehe Kapitel 4.1). Die Schichten für die Messung in X-Richtung hatten die ungefähre Abmessung 13 mm · 8 mm. Diese wurden eingekerbt, zusammengesteckt und aufrecht gestellt (Kreuzanordnung [Abb. 24]). Die Versuche wurden bei 1400°C mit einer Haltezeit von 12 h durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 20 K/min und die Abkühlrate 5 K/min. Es wurde zusätzlich eine Blankmessung durchgeführt, um den Anteil des Halterungsrohres + Stempel an der Höhenänderung zu ermitteln. Die Korrektur der Messdaten erfolgte nach Formel 21. Anschließend wurde aus den korrigierten Daten und der Probenlänge die relative Sinterdehnung in % ermittelt. Für die ersten 30 Minuten der Haltezeit, die letzten 30 Minuten der Haltezeit und die komplette Haltezeit wurden die Sinterraten berechnet.



## 5 Pulversynthese, Analyse der verwendeten Pulver und as-sprayed Schichten

In diesem Kapitel wird in 5.1 zunächst die Zusammensetzung und Herstellung der verwendeten Mg-Al-Spinell-Pulver beschrieben. Die Korngröße und chemische Zusammensetzung der Pulver ist entscheidend für die Eigenschaften der daraus plasmagespritzten Schichten. Auf die Schichteigenschaften (Porosität, Härte, BET (spezifische Oberfläche), Sinterverhalten) und die Zusammensetzung wird in Kapitel 5.2 eingegangen.

### 5.1 Pulversynthese und Pulvercharakterisierung

Die im Rahmen des Projektes mit Rolls-Royce Deutschland eingesetzten Pulver wurden entweder intern im IEK-1 des Forschungszentrums Jülich oder industriell hergestellt. In den Pulverbezeichnungen steht AMO für Mg-Al-Spinell und die Bezeichnung I für ein intern im IEK-1 (Forschungszentrum Jülich) hergestelltes Laborpulver, hingegen die Bezeichnung Ext für ein industriell erzeugtes Pulver. Die interne Pulverherstellung erfolgte nach folgendem Syntheserezept.

- Zunächst wurden die beiden Ausgangspulver  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und MgO entsprechend der benötigten Gewichtsprozentage (Molprozentage) abgewogen und im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Ethanol versetzt.
- Die 24-stündige Mischung im Taumelmischer erfolgte mit  $\text{ZrO}_2$ -Mahlkugeln ( $\varnothing$ : 5 + 10 mm) im Gewichtsverhältnis ~ Pulver / Mahlkugeln 1:3.
- Die Mahlkugeln wurden danach von der Suspension abgesiebt und der Spülalkohol in einem Ex-Trockenschrank abgedampft.
- Das auf diese Art gewonnene Pulver wurde zur Vermeidung von Einschlüssen über ein Laborsieb von ca. 1 mm Maschenweite abgesiebt.
- Die Pulversinterung erfolgte in einem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel bei folgendem Heizprogramm: 5 K/min  $\rightarrow$  1400°C (12 h)  $\rightarrow$  5 K/min  $\rightarrow$  RT
- Nach der Sinterung wurde das Pulver über ein gröberes Laborsieb abgesiebt.
- Zur Bestätigung der chemischen Zusammensetzung und Phasenreinheit wurden chemische- und XRD-Analysen durchgeführt.
- Das Rohpulver wurde anschließend mit 73 Gew.% Pulver und 1,49 Gew.% Binder (PEI) zu einer Ethanol-Basis-Suspension verarbeitet.



- Durch Versprühen der Suspension in einer explosionsgeschützten Sprühtrocknungsanlage erfolgte die Pulverherstellung.
- Zur Entfernung des Binders wurde das Pulver in einem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel bei folgendem Heizprogramm gesintert: 5 K/min  $\rightarrow$  1300°C (5 h)  $\rightarrow$  5 K/min  $\rightarrow$  RT

### 5.1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiche Mg-Al-Spinell-Pulver

Alle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Mg-Al-Spinell-Pulver, welche für die Herstellung von Thermozyklertproben im Rahmen des Projektes mit Rolls-Royce Deutschland Verwendung fanden, hatten eine ähnliche chemische Zusammensetzung. Die Pulver enthielten Verunreinigungen unter 0,5 Gew. %.

### 5.1.2 Stöchiometrisches Mg-Al-Spinell-Pulver

Zum Vergleich zu den bisher im Rolls-Royce Deutschland-Projekt für die Thermozyklertproben verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Mg-Al-Spinell-Pulvern, wurde ein stöchiometrisches Mg-Al-Spinell-Pulver (ideales Verhältnis: 50 Mol% MgO, 50 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nach identischem Syntheserezept (Kapitel 5.1) in Jülich hergestellt.

Die chemische Analyse durch das ZCH (Zentralabteilung für chemische Analysen, Forschungszentrum Jülich) lieferte folgendes Ergebnis (Gew. %) [Tabelle 4].

**Tabelle 4:** Chemische Analyse AMO 318 I (Gew. %).

$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$
74,44	25,37	0,28	0,07	0,02	1,86	0,02	0,01	0,15

Relativer Fehler für Elementgehalte beträgt für Gehalte  $>1$  %  $\pm 3$  %, für Gehalte  $<0,1$  %  $\pm 20$  %, sonst  $\pm 10$  %.

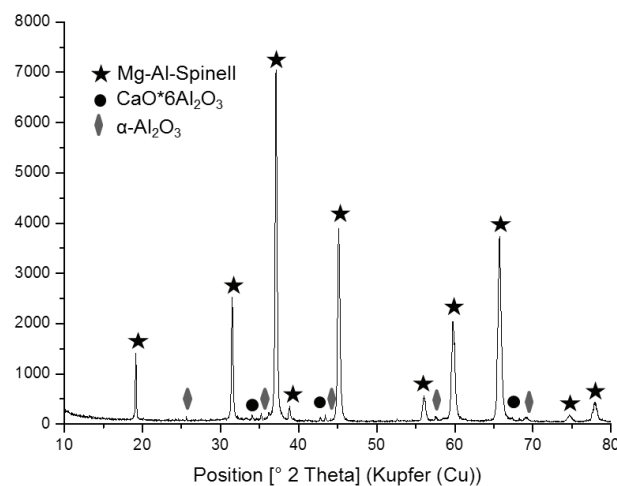
Nach Umrechnung auf Mol% (53 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 47 Mol% MgO) handelt es sich somit, unter Berücksichtigung der Messfehler, um ein stöchiometrisches Mg-Al-Spinell-Pulver. Dieses wurde auch durch eine XRD-Analyse bestätigt.

Nach der Herstellung wurden die Pulver neben der chemischen Analyse auf die Korngröße hin untersucht. Mit der Korngrößenverteilung ohne Ultraschall ( $D_{10}$ : 41  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$ : 64  $\mu\text{m}$ ,  $D_{90}$ : 109  $\mu\text{m}$ ) bzw. mit 3minütigem Ultraschalleinsatz ( $D_{10}$ : 40  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$ : 64  $\mu\text{m}$ ,  $D_{90}$ : 110  $\mu\text{m}$ ) handelt es sich bei dem stöchiometrischen Mg-Al-Spinell-Pulver, im Vergleich zu den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Mg-Al-Spinell-Pulvern, um ein verhältnismäßig grobes Pulver. Dieses hat wie in Kapitel 5.2 gezeigt, Einfluss auf die Mikrostruktur und den Anteil unaufgeschmolzener Partikel.

## 5.2 Schichtcharakterisierung nach atmosphärischem Plasmaspritzen

### 5.2.1 Chemische Zusammensetzung und Strukturklärung

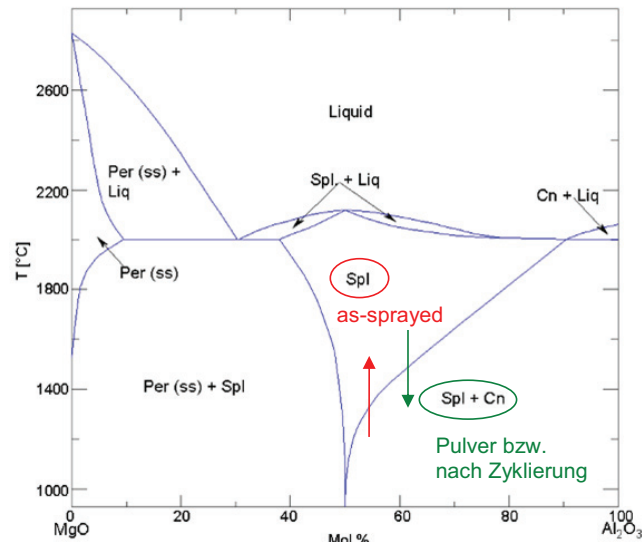
Für die Herstellung der Mg-Al-Spinell-Schichten mittels atmosphärischem Plasmaspritzen wurden, wenn nicht anders erwähnt, während des Rolls-Royce Deutschland-Projektes entwickelte optimierte Spritzparameter verwendet [Tabelle 3, Kapitel 4.1]. Die aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Mg-Al-Spinell-Pulvern hergestellten as-sprayed Schichten bestehen laut Phasenanalyse (XRD) aus fast 100 Gew.% nichtstöchiometrischem kristallinem Mg-Al-Spinell sowie geringen Anteilen an  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Hibonit ( $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nadeln) [Abb. 25]. Bei der Bestimmung der Phasenanteile wurde von einer homogenen Verteilung in der Schicht ausgegangen.



**Abb. 25:** Phasenanalyse Mg-Al-Spinell-Schicht, as-sprayed.

Aufgrund des schnellen Abkühlvorgangs nach dem Spritzprozess bleibt nichtstöchiometrischer Mg-Al-Spinell hierbei metastabil erhalten ([Abb. 26], roter Pfeil). Es kommt somit bei Abkühlung der thermischen Spritzschicht nicht, wie nach dem Phasendiagramm im thermischen Gleichgewicht zu erwarten, zu einer Ausscheidung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und stöchiometrischem Mg-Al-Spinell ([Abb. 26], grüner Pfeil). Nach Arlett [83] und Hägg et al. [84] toleriert die Spinell-Phase metastabil gelöst bei Raumtemperatur bis zu 67 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. nach Viechnicki et al. [85] bei normalen Kühlraten (keine Splatkühlung) 65 Mol%.

Beim atmosphärischen Plasmaspritzen des stöchiometrischen Mg-Al-Spinell-Pulvers lag nach dem Spritzprozess 100 Gew.% stöchiometrischer Spinell vor.



**Abb. 26:** Phasendiagramm Mg-Al-Spinell [49] + Phasenübergänge während atmosphärischem Plasmaspritzen und Zyklisierung.

Im Folgenden erfolgt eine Einführung in die Strukturen der drei im Pulver bzw. nach dem atmosphärischen Plasmaspritzen und, vorgehend auf Kapitel 6, die während der thermischen Zyklisierung vorgefundenen Phasen Mg-Al-Spinell,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Außerdem werden Theorien über den überstöchiometrischen Einbau von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Mg-Al-Spinell vorgestellt.

## Strukturerläuterung

### Mg-Al-Spinell

Stöchiometrischer Mg-Al-Spinell kristallisiert in der normalen Spinell-Struktur. In dieser besetzen die Al<sup>3+</sup>-Kationen die Hälfte der vorliegenden Oktaederlücken. Die Mg<sup>2+</sup>-Kationen besetzen ein Achtel der vorliegenden Tetraederlücken (Spinellstruktur siehe Abb. 27). Die Sauerstoffionen bilden in der Spinell-Struktur eine kubisch dichteste Packung mit der Raumgruppe Fd-3m. Die Tetraederlücken sind für die größeren Mg<sup>2+</sup>-Kationen geweitet, im Gegensatz dazu sind die Oktaederlücken für die kleineren Al<sup>3+</sup>-Kationen „geschrumpft“ [86], [87].

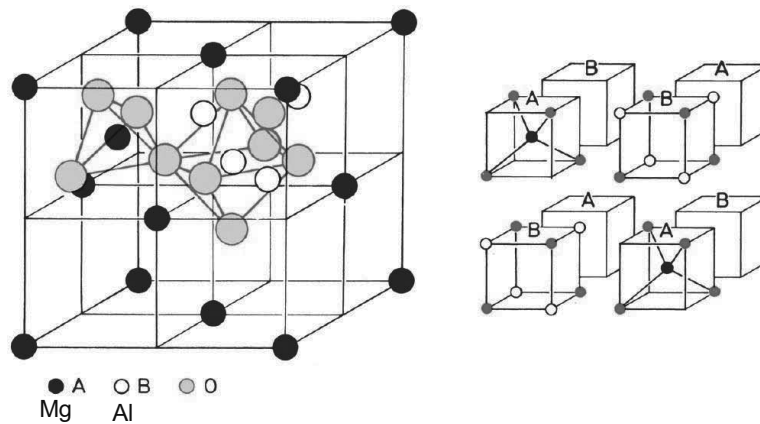
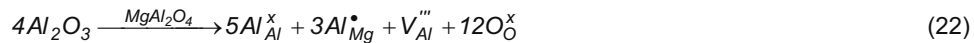


Abb. 27: Kristallstruktur Spinell [88].

Über das Erreichen der Neutralität im nichtstöchiometrischen Mg-Al-Spinell existieren unterschiedliche Annahmen [86], [89]. Eine Möglichkeit besteht im Austausch von  $Mg^{2+}$  durch  $Al^{3+}$  auf den Tetraederplätzen durch die Bildung von Kationenleerstellen auf den Oktaederplätzen. Zur Erläuterung der hier verwendeten Kröger-Vink-Notation (siehe Anhang 11.1).



$5Al_{Al}^x$ : Bei der Einlagerung von 4  $Al_2O_3$  in  $MgAl_2O_4$  werden 5 Oktaederlücken mit Al besetzt. Diese sind neutral (x) geladen.

$V_{Al}'''$ : Bildung von Leerstellen auf den Oktaederplätzen (Al) mit dreiwertig negativer Ladung (''').

$3Al_{Mg}^\bullet$ : Bei der Einlagerung von 4  $Al_2O_3$  in  $MgAl_2O_4$  kommt es zum Einbau von 3  $Al^{3+}$  für  $Mg^{2+}$  auf den Tetraederplätzen. Jeder Tetraederplatz ist einfach positiv ( $\bullet$ ) geladen.

$12O_O^x$ : 12 Sauerstoffatome befinden sich auf den Sauerstoffgitterplätzen. Diese Plätze sind neutral geladen (x).

Eine alternative Möglichkeit besteht in der Bildung von Kationenleerstellen auf den Tetraederplätzen.



$6Al_{Al}^x$ : Bei der Einlagerung von 4  $Al_2O_3$  in  $MgAl_2O_4$  werden 6 Oktaederlücken mit Al besetzt.

Diese sind neutral (x) geladen.

$V_{Mg}''$ : Bildung von Leerstellen auf den Tetraederplätzen mit zweifach negativer Ladung (").

$2Al_{Mg}^\bullet$ : Bei der Einlagerung von 4  $Al_2O_3$  in  $MgAl_2O_4$  kommt es zum Einbau von 2  $Al^{3+}$  für

$Mg^{2+}$  auf den Tetraederplätzen. Jeder Tetraederplatz ist einfach positiv ( $\bullet$ ) geladen.

$12O_O^x$ : 12 Sauerstoffatome befinden sich auf den Sauerstoffgitterplätzen. Diese Plätze sind neutral geladen (x).

### $\alpha-Al_2O_3$

In der  $\alpha-Al_2O_3$ -Struktur bilden die Sauerstoffionen eine hexagonal dichteste Packung, in der die Al-Ionen zwei Drittel der vorhandenen Oktaederlücken besetzen (Struktur siehe Abb. 28).

$\alpha-Al_2O_3$  kristallisiert im Ofen und während der Zyklierung in Form von Plättchen.

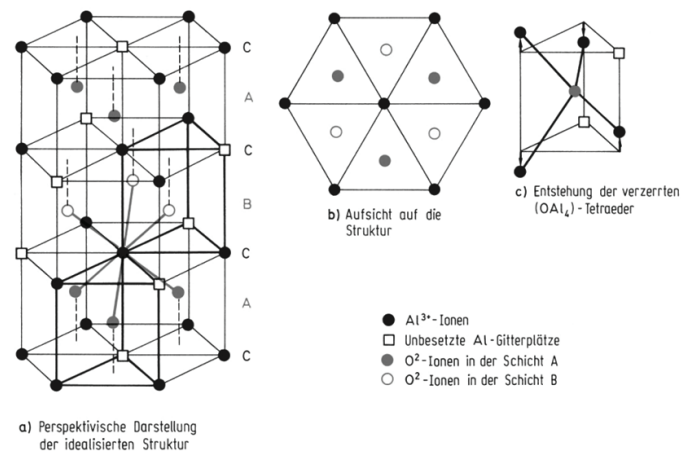


Abb. 28: Kristallstruktur Korund [88].

Während des thermischen Spritzens und besonders im Verlauf der thermischen Zyklierung zur Lebensdauerbestimmung kommt es zur Ausbildung einer dritten Phase, die nach XRD-Analyse allerdings nur einen geringen Anteil (~1-2 Gew.%) an der Phasenzusammensetzung aufweist. Bei dieser Phase handelt es sich um Hibonit ( $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ), welcher in Form von Nadeln kristallisiert. Zur Stabilität von  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  in diesem Temperaturbereich siehe [90]. Demnach ist  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  bereits ab 1200°C stabil. Unter Berücksichtigung eines CaO-Anteils von 0,25 Gew.% im Ausgangspulver und einem Anteil von max. 2 Gew.%  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  nach Thermozyklisierung / thermischem Spritzen stammt sämtliches Calcium im Hibonit aus dem Ausgangspulver.

**Hibonit ( $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

Die Struktur des CaAl-Oxids (Hibonit) ist isostrukturell mit der Struktur von Magnetoplumbit. Die Elementarzelle besteht aus zweidimensionalen Ebenen senkrecht zur c-Achse, welche vier Ebenen Sauerstoffionen in kubisch dichtester Packung enthalten. Die Kationen ( $\text{Al}^{3+}$ ) befinden sich in Oktaeder- und Tetraederlücken wie in der Spinellstruktur. Zwischen diesen „Spinellblocks“ befinden sich Ebenen mit zusätzlichen planparallelen Kation- und Sauerstoffionen. Zur weiteren Struktur Erläuterung siehe z. B. [91], [92].

Die beiden letztgenannten Phasen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen unter entsprechender Anregung Kathodolumineszenz. Im Rahmen der Experimente konnte die Ursache für die Kathodolumineszenzerscheinung nicht ermittelt werden. Es genügen bereits Anteile im ppm Bereich, die durch die EDX-Analyse am Rasterelektronenmikroskop nicht nachgewiesen werden können.

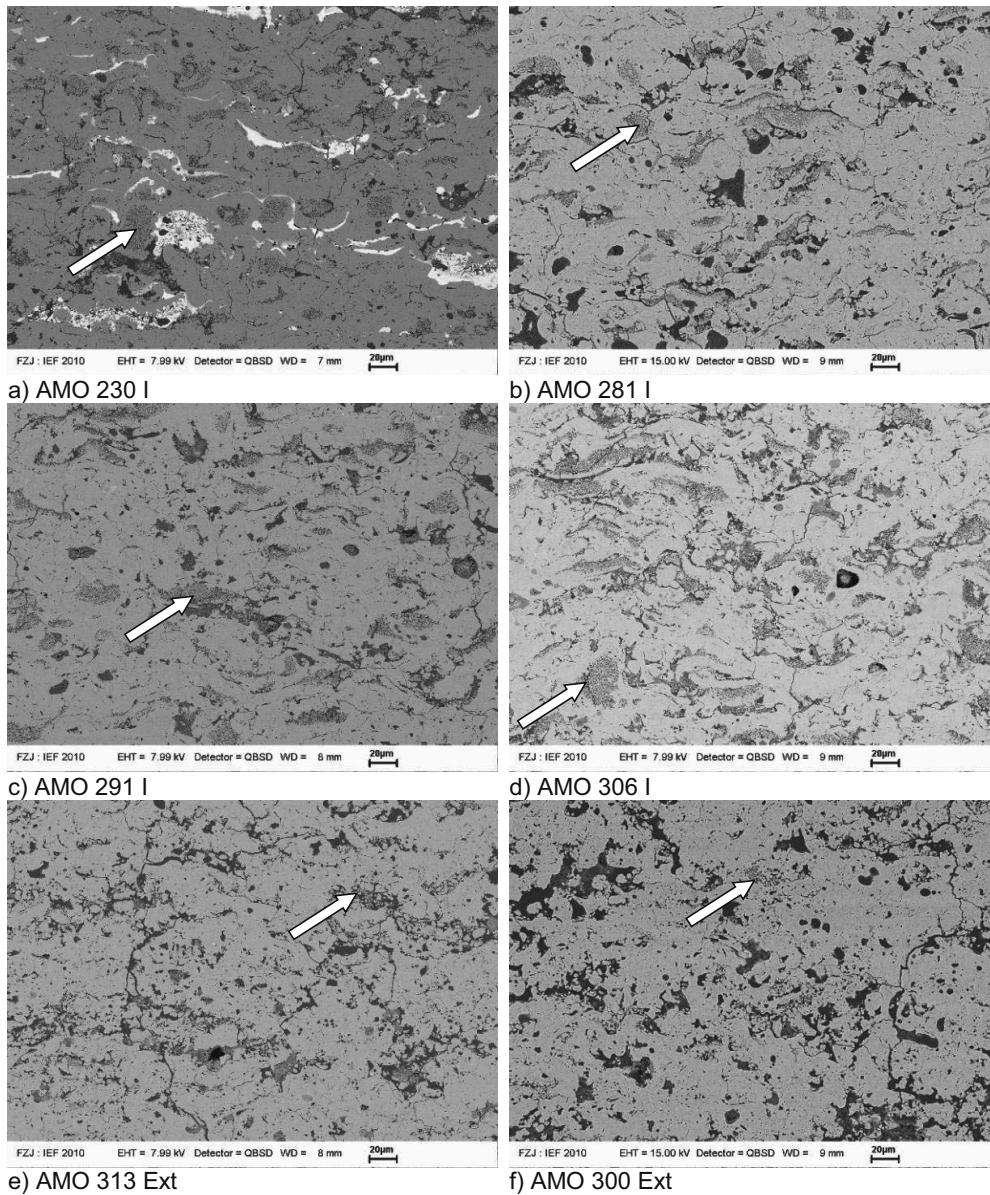
### 5.2.2 Charakterisierung mittels physikalischer, mikroskopischer und mechanischer Methoden

Die physikalischen Eigenschaften der gespritzten Schichten sind weitgehend abhängig von der Mikrostruktur der Pulverpartikel und bestimmen in großem Maße das Einlaufverhalten. Ein Schwerpunkt des Rolls-Royce Deutschland-Projektes bestand in der Übertragung der Pulverherstellung und der Beschichtung in die Industrie. Daher sollten zunächst Unterschiede zwischen den aus internen und externen Pulvern hergestellten Schichten untersucht werden. Folgende Pulver wurden verwendet [Tabelle 5]:

**Tabelle 5:** Zur Charakterisierung verwendete Pulver.

Intern hergestellte Pulver		Extern hergestellte Pulver
Pulver mit erhöhtem $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt	Stöchiometrisches Pulver	Pulver mit erhöhtem $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt
AMO 230 I	AMO 318 I	AMO 300 Ext
AMO 281 I		AMO 313 Ext
AMO 291 I		
AMO 306 I		

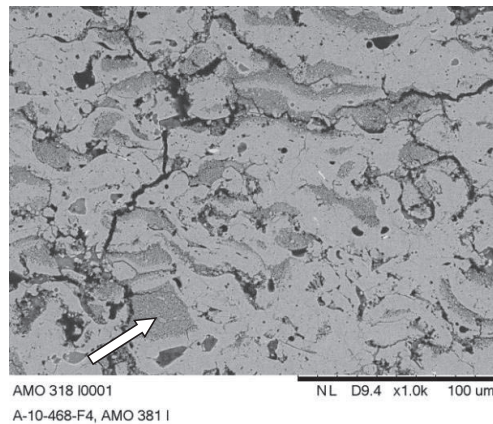
Es wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der unterschiedlichen Pulver angefertigt, um die Struktur der sehr sinteraktiven, nicht vollkommen aufgeschmolzenen bzw. unaufgeschmolzenen Partikel näher zu untersuchen. Außerdem wurden Quecksilberporositätsmessungen, Vickers-Härte-Messungen, BET-Messungen und Sinterexperimente durchgeführt, deren Ergebnisse in den nächsten Seiten aufgeführt werden. Zunächst wird aber im Folgenden auf die Struktur der unaufgeschmolzenen Partikel eingegangen. Alle Schichten enthalten unaufgeschmolzene Partikel [Abb. 29], [Abb. 30]. Diese sind als Beispiel in jeder Abbildung mit Pfeil gekennzeichnet. Die Schicht aus dem stöchiometrischen internen Pulver AMO 318 I zeichnet sich durch einen augenscheinlich besonders hohen Anteil unaufgeschmolzener Partikel aus. Dies hängt vermutlich mit den größeren Sprühgranalien zusammen. Je gröber die Pulverpartikel sind, desto schlechter ist der Aufschmelzgrad. Außerdem weisen die Pulverpartikel nach Anhang 11.2 niedrigere Partikelgeschwindigkeiten auf. Dies führt dazu, dass sich die Partikel schlechter an die Oberflächenstruktur anpassen können. Die innere Struktur der unaufgeschmolzenen Partikel der extern hergestellten Pulver ist gröber. Dies hängt mit der Größe der Primärpartikel in den Sprühgranalien zusammen [Abb. 31]. Aufgrund des geringen Bildkontrastes, war es nicht möglich, den Anteil der unaufgeschmolzenen Partikel per Bildanalyse quantitativ zu bestimmen.



**Abb. 29:** Mikrostrukturen der Mg-Al-Spinell as-sprayed Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichem Mg-Al-Spinell-Pulver mit unaufgeschmolzenen Partikeln (siehe weiße Pfeile). Die Schichten aus AMO 300 Ext e) und AMO 313 Ext f) zeichnen sich durch größere unaufgeschmolzene Partikel aus.

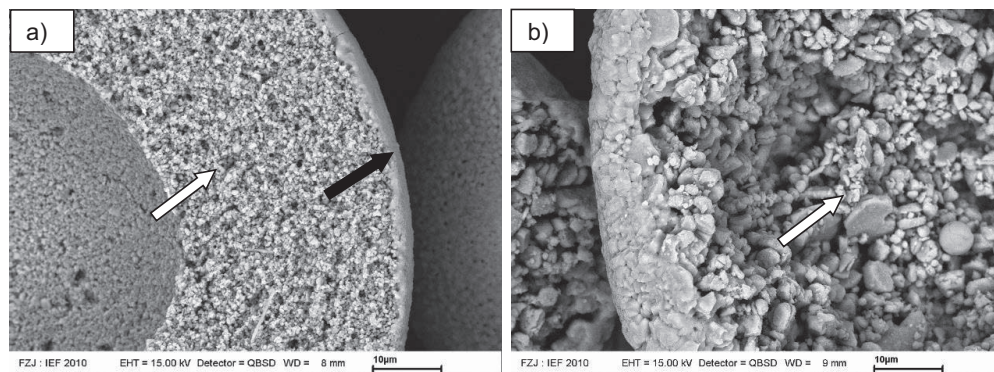
Bei der weißen Phase in Abb. 29 a) handelt es sich nach EDX-Analyse um eine Verbindung aus La, Al und O. Diese Verbindung wurde nur in der Schicht aus AMO 230 I gefunden. Vermutlich wurde das Pulver während des Spritzprozesses in der Spritzanlage verunreinigt, da in dieser auch La-haltige Pulver verspritzt werden.





**Abb. 30:** Mikrostruktur der Mg-Al-Spinell as-sprayed Schicht aus stöchiometrischem Mg-Al-Spinell-Pulver mit unaufgeschmolzenen Partikeln (siehe weißer Pfeil).

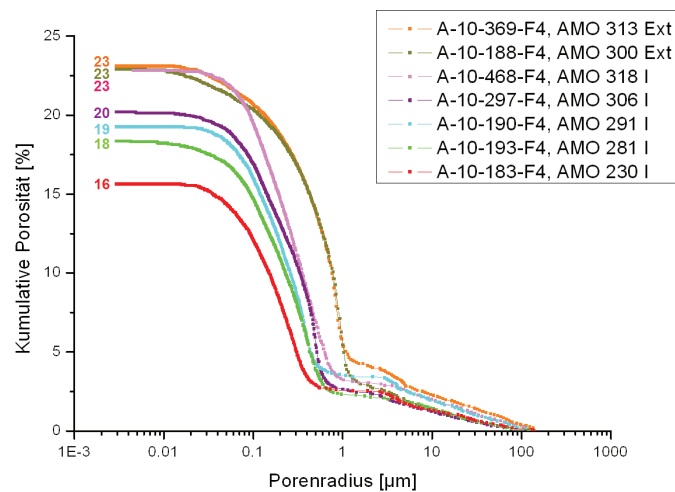
Um die Entstehung und Struktur der unaufgeschmolzenen Bereiche [93] näher zu untersuchen, wurden die Pulver AMO 230 I und AMO 300 Ext in einen mit entionisiertem Wasser gefüllten Stahltopf gespritzt. Durch die Abschreckung im Wasser ließ sich der Aufschmelzungsgrad der Pulverkörner feststellen. Das Pulver AMO 230 I zeichnet sich im Gegensatz zu dem externen Pulver AMO 300 Ext durch eine feinere Primärpartikelstruktur [Abb. 31, weiße Pfeile] aus. Außerdem lässt sich die äußere Aufschmelzung [Abb. 31, schwarzer Pfeil] der Pulverkörner erkennen.



**Abb. 31:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der durch thermisches Spritzen aufgeschmolzenen Pulverpartikel. a) AMO 230 I und b) AMO 300 Ext. AMO 230 I a) zeigt eine feinere Struktur der Primärpartikel in den Sprühgranalien (weißer Pfeil). Es lässt sich die äußere Aufschmelzung der Pulverkörner erkennen (schwarzer Pfeil).

## Porosität

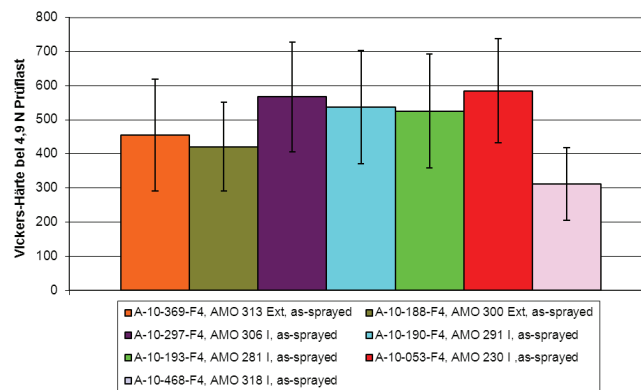
Porositätsmessungen [Abb. 32] ergaben, dass die as-sprayed Schichten aus externem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichem Mg-Al-Spinell-Pulver mit 23 % für AMO 300 Ext und AMO 313 Ext eine höhere totale Porosität im Vergleich zu den as-sprayed Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen internen Pulvern aufweisen. Die as-sprayed Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen internen Pulvern zeigen Porositätswerte im Bereich zwischen 16 % für AMO 230 I und 20 % für AMO 306 I. Die höheren Porositäten der Schichten aus externem Pulver AMO 300 Ext und AMO 313 Ext hängen vermutlich mit der größeren Struktur der Primärpartikel zusammen [Abb. 31]. Die as-sprayed Schicht aus stöchiometrischem Mg-Al-Spinell (AMO 318 I) zeichnet sich trotz feiner Struktur der Primärpartikel durch eine vergleichsweise hohe Porosität aus [Abb. 32]. Sie liegt mit 23 % im Bereich der beiden externen Pulver AMO 300 Ext und AMO 313 Ext. Vermutlich hängt dies mit dem vergleichsweise hohen Anteil an unaufgeschmolzenen Partikeln zusammen, der sich aufgrund der größeren Sprühgranalien ergibt. Abschließend lässt sich festhalten, dass die Porositäten aller hergestellten Schichten im Bereich der für das Rolls-Royce Deutschland-Projekt gewünschten Porositätswerte liegen (15-25 %).



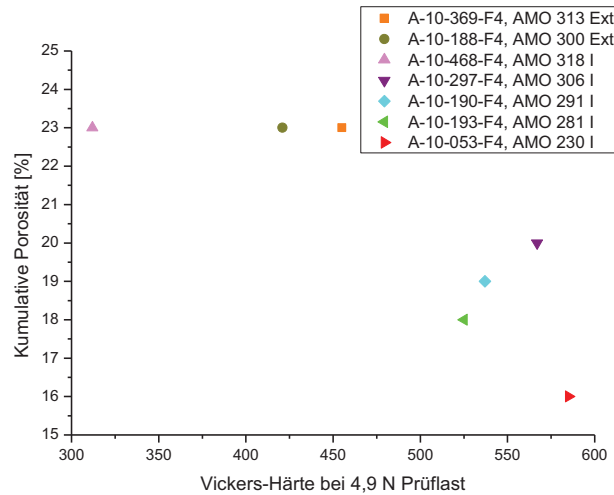
**Abb. 32:** Porosität der as-sprayed Schichten aus stöchiometrischem Mg-Al-Spinell-Pulver (AMO 318 I) im Vergleich zu den eingesetzten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Mg-Al-Spinell-Pulvern. Die Schichtporosität ist im Vergleich zu den anderen eingesetzten internen Pulvern (Kennzeichnung mit I) verhältnismäßig hoch.

### Vickers-Härte

Die as-sprayed Schichten aus externen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Pulvern zeigen tendenziell eine niedrigere Vickers-Härte [Abb. 33] als die as-sprayed Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen internen Pulvern. Die an der as-sprayed Schicht aus stöchiometrischem internem Pulver (AMO 318 I) ermittelte Härte lag mit  $312 \pm 107 \text{ HV } 0,5$  vergleichsweise niedrig. Dies ist vermutlich auf die hohe Porosität und den hohen Anteil an unaufgeschmolzenen Partikeln zurückzuführen. Grundsätzlich zeigen die Härtemessungen eine Korrelation mit der Quecksilberporosimetrie [Abb. 34]. Das heißt, je höher die Porositäten der Schichten, desto niedriger sind die Vickers-Härten. Für das Rolls-Royce Deutschland-Projekt wurde in Bezug auf das Einlaufverhalten als Grenzwert eine Härte zwischen 400 und 600 HV 0,5 festgelegt. Somit liegt die Schicht aus stöchiometrischem Mg-Al-Spinell unter diesem Grenzwert und scheint für den Einsatz als Einlaufschicht nicht hart genug zu sein. Es soll jedoch trotzdem das Zyklieverhalten getestet werden (siehe Kapitel 7.1).



**Abb. 33:** Vickers-Härte Messungen an as-sprayed Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Mg-Al-Spinell-Pulvern und stöchiometrischem Mg-Al-Spinell-Pulver (AMO 318 I). Die Schicht aus stöchiometrischem Mg-Al-Spinell-Pulver (AMO 318 I) weist die geringste Härte auf.



**Abb. 34:** Korrelation zwischen Vickers-Härte und Quecksilberporosimetrie. Die Fehler bei der Vickers-Härte Bestimmung sind bei der Interpretation zu berücksichtigen.

### BET-Methode

Die BET-Messungen an den Pulvern mit erhöhtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt und dem stöchiometrischen Pulver ergaben, dass die in Jülich hergestellten Pulver generell eine größere spezifische Oberfläche aufweisen (AMO 230 I:  $2,9 \text{ m}^2/\text{g}$  bis AMO 281 I:  $3,64 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [Tabelle 6]. Dies lässt sich mit der erläuterten Primärpartikelstruktur der Sprühgranalien erklären. Die in Jülich hergestellten Pulver weisen eine feinere Primärpartikelstruktur auf, deren spezifische Oberfläche größer ist.

**Tabelle 6:** Spezifische Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Pulver

Mg-Al-Spinell-Pulver mit erhöhtem $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt	Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
AMO 313 Ext	1,41
AMO 300 Ext	2,19
AMO 306 I	3,12
AMO 291 I	3,5
AMO 281 I	3,64
AMO 230 I	2,9
Stöchiometrisches Mg-Al-Spinell-Pulver	Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
AMO 318 I	3,10

Zusammenfassend lässt sich aus Tabelle 7 feststellen, dass die Mg-Al-Spinell-Schichten, welche aus einem internen Pulver hergestellt wurden, eine größere spezifische Oberfläche ( $0,81 \text{ m}^2/\text{g}$  (AMO 281 I) bis  $1,27 \text{ m}^2/\text{g}$  (AMO 318 I)) als die Schichten aus externem Pulver

zeigen ( $0,29 \text{ m}^2/\text{g}$  (AMO 313 Ext) bis  $0,62 \text{ m}^2/\text{g}$  (AMO 300 Ext)). Dieses Ergebnis erklärt sich erneut unter Betrachtung der Primärpartikelstruktur. Die in Jülich hergestellten Pulver weisen eine feinere Primärpartikelstruktur auf, deren spezifische Oberfläche größer ist. Außerdem weist das stöchiometrische Pulver AMO 318 I die größten Sprühgranalien auf. Daher ist der Anteil der unaufgeschmolzenen Partikel und somit die spezifische Oberfläche besonders hoch.

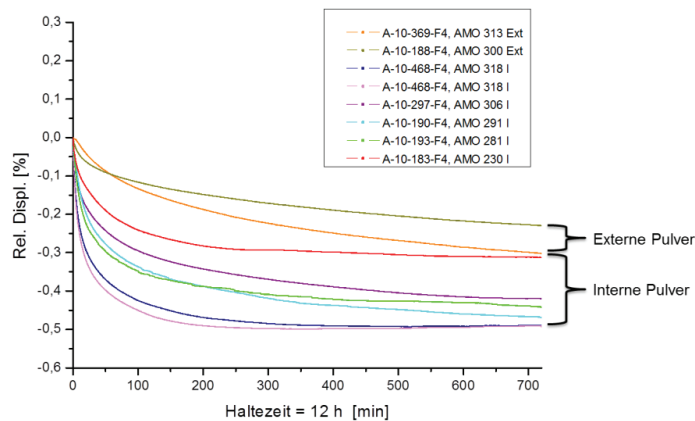
**Tabelle 7:** Spezifische Oberfläche der Mg-Al-Spinell as-sprayed Schichten

Mg-Al-Spinell-Pulver mit erhöhtem $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt, as-sprayed	Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
A-10-369-F4, AMO 313 Ext	0,29
A-10-188-F4, AMO 300 Ext	0,62
A-10-297-F4, AMO 306 I	1,08
A-10-190-F4, AMO 291 I	0,90
A-10-193-F4, AMO 281 I	0,81
A-10-052-F4, AMO 230 I	0,89
Stöchiometrisches Mg-Al-Spinell-Pulver, as-sprayed	Spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
A-10-468-F4, AMO 318 I	1,27

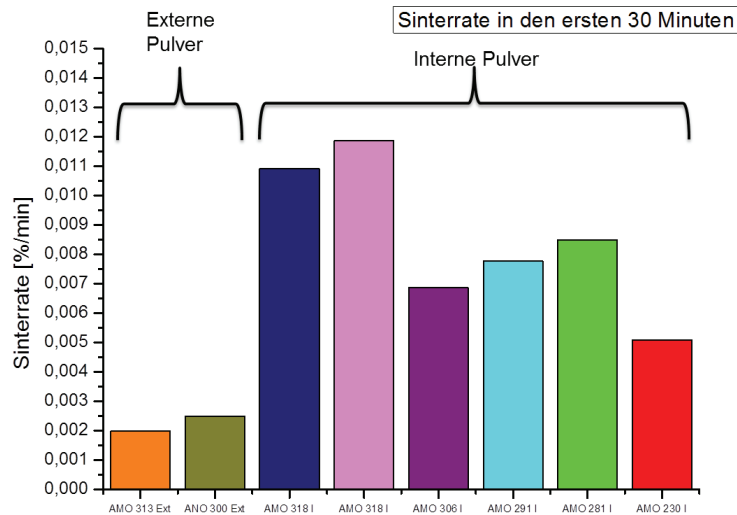
### Relative Sinterdehnung

In Abb. 35 ist die auf null korrigierte technische Dehnung (RelDispl [%]) gegen die Zeit der isothermen Sinterung in x-Richtung (senkrecht zur Schichtdicke) bei  $1400^\circ\text{C}$  aufgetragen. In den Abbildungen [Abb. 36], [Abb. 37] und [Abb. 38] sind die Sinterraten in den ersten 30 Minuten der Haltezeit, während der Haltezeit selbst (12 h) und in den letzten 30 Minuten der Haltezeit dargestellt. Es lässt sich feststellen, dass die Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichem internem Pulver in stärkerem Maße sintern, als die Schichten aus externen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Pulvern. Besonders stark sintern die Schichten aus stöchiometrischem Mg-Al-Spinell-Pulver (AMO 318 I). Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde eine zweite Messung durchgeführt, die das gleiche Resultat lieferte. Diese Erkenntnisse hängen vermutlich mit dem hohen Anteil unaufgeschmolzener Partikel bzw. der Struktur der Primärpartikel zusammen. Die in Jülich hergestellten Pulver weisen eine feinere Primärpartikelstruktur auf, die aufgrund der größeren Oberfläche sinterreaktiver ist. Die spezifische Oberfläche wurde durch die BET-Messungen bestätigt. Alle mit internem Pulver hergestellten Schichten weisen eine spezifische Oberfläche zwischen  $0,81 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $1,27 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Im Gegensatz zu den Schichten aus externem Pulver, die eine spezifische Oberfläche zwischen  $0,29 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $0,62 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweisen. Die Schicht aus AMO 318 I zeichnet sich dabei aufgrund der gröberen Sprühgranalien durch einen besonders hohen Anteil unaufgeschmolzener Partikel aus. Die spezifische Oberfläche der Schicht aus stöchiometrischem

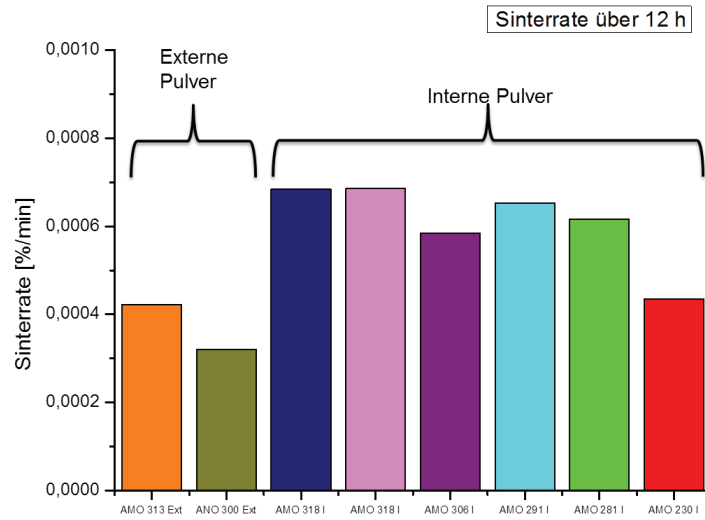
Mg-Al-Spinell-Pulver ist mit  $1,27 \text{ m}^2/\text{g}$  die Größte. Daher sintern die Schichten aus stöchiometrischem internem Pulver besonders in der ersten Zeit sehr stark [Abb. 36]. Grundsätzlich ist festzustellen, dass alle Schichten im ersten Drittel der Haltezeit am stärksten sintern [Abb. 36]. Über 12 h betrachtet, gleichen sich die Sinterraten wieder vermehrt an und die Unterschiede zwischen internen und externen Pulvern sind nicht mehr so deutlich [Abb. 37].



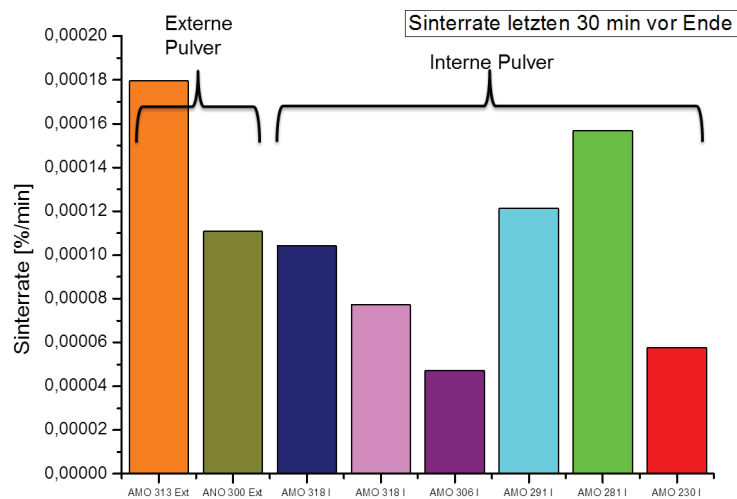
**Abb. 35:** Relative Sinterdehnung in x-Richtung aller untersuchten Mg-Al-Spinell-Schichten bei 1400°C (inkl. stöchiometrisches Mg-Al-Spinell-Pulver AMO 318 I). Die Schichten aus stöchiometrischem Mg-Al-Spinell-Pulver sintern am stärksten.



**Abb. 36:** Sinterraten aller untersuchten Mg-Al-Spinell-Schichten bei 1400°C in den ersten 30 Minuten der Haltezeit. Die Schichten aus internem Pulver sintern stärker als die Schichten aus externem Pulver.



**Abb. 37:** Sinterraten aller untersuchten Mg-Al-Spinell-Schichten bei 1400°C über die Haltezeit von 12 h. Die Schichten aus internem Pulver sintern stärker als die Schichten aus externem Pulver.



**Abb. 38:** Sinterraten aller untersuchten Mg-Al-Spinell-Schichten bei 1400°C in den letzten 30 Minuten der Haltezeit. Die Sinterraten sind sehr gering. Die Unterschiede zwischen den Pulvern sind daher nicht signifikant.

## Zusammenfassung

In der folgenden Tabelle [Tabelle 8] ist der Zusammenhang zwischen Korngröße, Anteil unaufgeschmolzener Partikel bzw. Struktur der Primärpartikel und der Quecksilberporosität, Härte und Sinterdehnung dargestellt, der sich aus den Ergebnissen dieses Kapitels ableiten lässt. Zu den mit „-“ gekennzeichneten Feldern kann keine Aussage getroffen werden.

**Tabelle 8:** Zusammenhang zwischen Pulvermerkmalen und Schichteigenschaften.

Pulver- merkmale \ Schichteigen- schaften	Anteil unauf- geschmol- zener Partikel	Porosität	Vickers- Härte	BET (spezifische Oberfläche)	Sinter- schrumpfung	Sinterrate erste 30 Minuten Haltezeit
Großer Anteil unauf- geschmolzener Partikel	-	↗	↘	↗	↗	↗
Größere Sprüh- granalien	↗	↗	↘	-	-	-
Feine Struktur der Primärpartikel	-	↘	↗	↗	↗	↗

nimmt zu: ↗

nimmt ab: ↘

Ein großer Anteil unaufgeschmolzener Partikel, der sich aufgrund größerer Sprühgranalien ergibt, führt zur einer größeren Schichtporosität. Einen weiteren Einfluss auf die Schichtporosität hat die Struktur der Primärpartikel. Je größer die Primärpartikel der Sprühgranalien, desto höher ist die Schichtporosität. Die Schichtporosität korreliert mit der Vickers-Härte. Dies bedeutet, dass eine größere Schichtporosität eine geringere Vickers-Härte zur Folge hat. Die Struktur der Primärpartikel in den Sprühgranalien hat Einfluss auf die spezifische Oberfläche der Schicht. Je feiner die Primärpartikel, desto größer ist die spezifische Oberfläche der Schicht und der Pulverpartikel. Die spezifische Oberfläche hat ihrerseits Auswirkungen auf das Sinterverhalten der Schicht. Je größer die spezifische Oberfläche der Schicht, desto größer ist die Sinterschrumpfung. Besonders zu Beginn der Haltezeit sintern die Schichten sehr stark.





## 6 Schichtcharakterisierung nach Thermozyklisierung: Schadensbild im oberflächennahen Bereich

Im Rahmen des Kapitels 5 wurde die chemische- und Phasen-Zusammensetzung der Pulver, der as-sprayed Schichten und vorgehend auf dieses Kapitel der thermozyklierten Proben erläutert. In diesem Kapitel wird die Verteilung der drei Phasen Mg-Al-Spinell,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  innerhalb der thermozyklierten Proben bei Beschichtung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichem Mg-Al-Spinell-Pulver näher beschrieben. Zusätzlich wird der Versagensmechanismus mit Abplatzungen von der Schichtoberseite der Mg-Al-Spinell-Schicht vorgestellt und die Besonderheiten der Phasenzusammensetzung der sich dabei ausbildenden dichten Schicht erklärt. Grundsätzlich lassen sich zwei Versagensmuster in den Thermozyklisierungsproben mit Doppelschicht YSZ und Mg-Al-Spinell unterscheiden. Zum einen kommt es zu einem Abplatzen in der Nähe des Interfaces YSZ / Mg-Al-Spinell und zu einem lamellaren Abplatzen von der Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Schicht oder zum anderen nur zu einem oberflächennahen Abplatzen. Die Oberflächenschädigung ließ sich in allen Zyklisierungsproben unabhängig von einer eventuellen zusätzlichen Schädigung in der Nähe des Interfaces YSZ / Mg-Al-Spinell mehr oder weniger ausgeprägt beobachten. Die möglichen Ursachen für die Oberflächenabplatzung mit verbundener Schichtverdichtung an der Oberseite der Mg-Al-Spinell-Schicht werden in Kapitel 7 vorgestellt. Eine Theorie zum Versagen in der Nähe des Interfaces YSZ / Mg-Al-Spinell wird in Kapitel 8 behandelt.

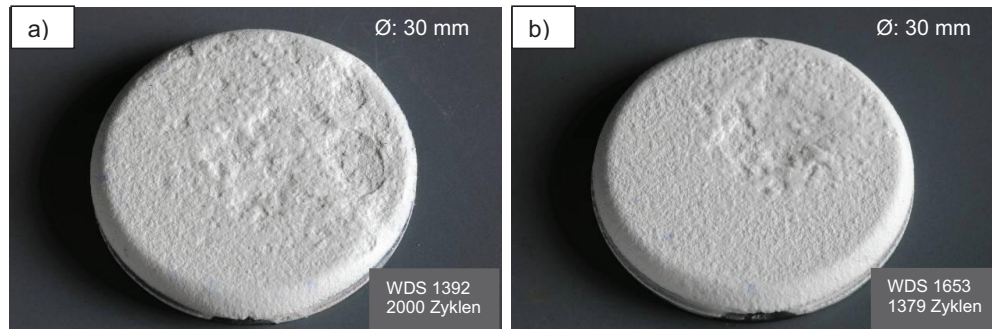
Die Änderung der Mikrostruktur der Mg-Al-Spinell-Schicht spielt eine entscheidende Rolle bei der Lebensdauer unter Zyklisierung. Dies wird im Folgenden anhand zweier Proben erläutert, die mit dem während des Projektes mit Rolls-Royce Deutschland standardmäßig eingesetzten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Mg-Al-Spinell-Pulver beschichtet wurden. Die Beschichtung erfolgte mit den in Tabelle 3 (Kapitel 4.1) beschriebenen optimierten F4-Parametern und AMO 281 I im Doppelschichtsystem. Die Zyklisierungstemperaturen und -zeiten sind in Tabelle 9 dargestellt.

**Tabelle 9:** Zyklisierungsbedingungen WDS 1392, WDS 1653.

WDS No.	Zyklisierungstemperatur [°C]		Zyklisierungszeit Heizen / Kühlen [min]	Zyklen- anzahl
	Heizen Oberfläche / Heizen Substrat	Kühlen Oberfläche / Kühlen Substrat		
1392	~1390/~930	~630/~420	5/5	2000
1653	~1390/~930	~630/~420	5/5	1379

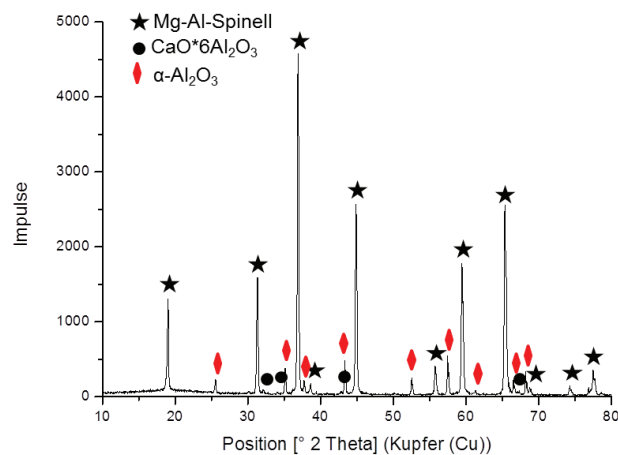
## 6 Schichtcharakterisierung nach Thermozyklisierung

Beide zyklisierten Proben zeigten mit 2000 bzw. 1379 Zyklen bis zum Oberflächenversagen eine gute Lebensdauer [Abb. 39].

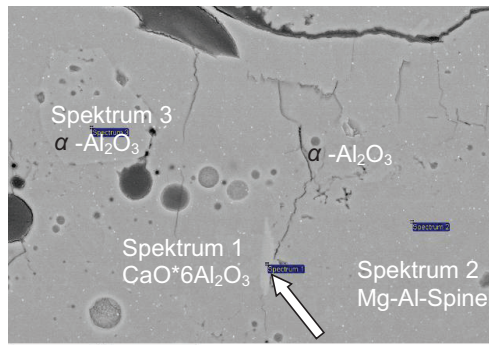


**Abb. 39:** Fotos Zyklisproben a) WDS 1392, b) WDS 1653 mit Oberflächenschädigung. Beide Proben wurden unter identischen Bedingungen, während der Heizphase bei  $\sim 1390^\circ\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 930^\circ\text{C}$  Substrattemperatur, zyklisiert. Sie erreichten eine hohe Lebensdauer von 2000 Zyklen bzw. 1379 Zyklen.

Während der Zyklisierung wird thermische Energie zugeführt und es kommt zur Ausbildung des thermodynamischen Gleichgewichtes unter Bildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $C_m$  (corundum)), siehe Phasendiagramm Mg-Al-Spinell ([Abb. 26], grüner Pfeil) und  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  [Abb. 40], [Abb. 41]. Im Falle eines  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Überschusses im Spinell wird  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach [83] zwischen  $1150$  und  $1500^\circ\text{C}$  ausgeschieden.

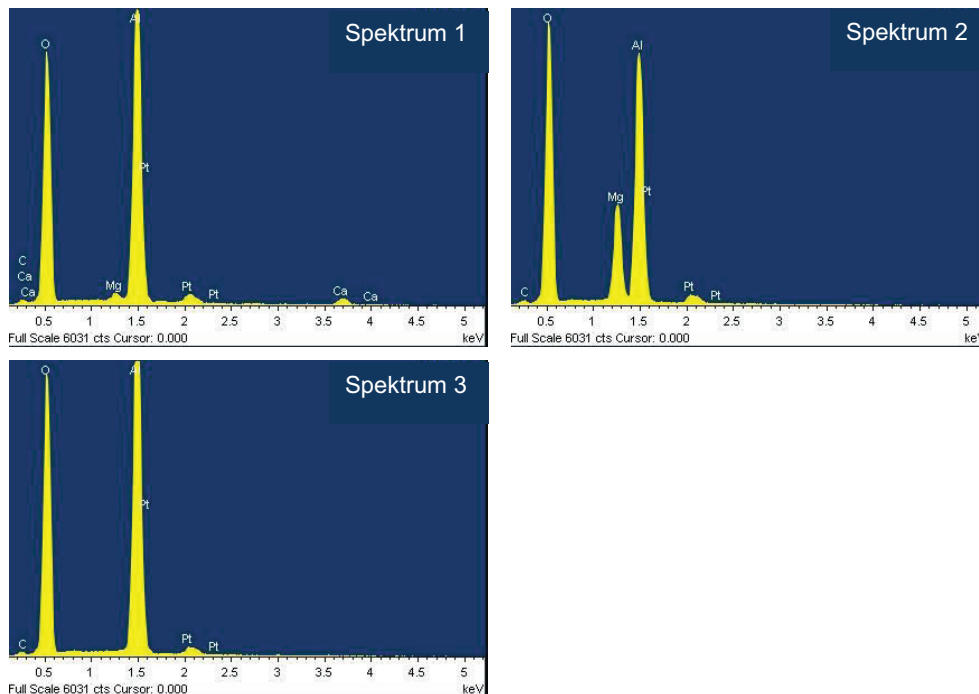


**Abb. 40:** Phasenanalyse Mg-Al-Spinell-Schicht, WDS 1392 nach Thermozyklisierung

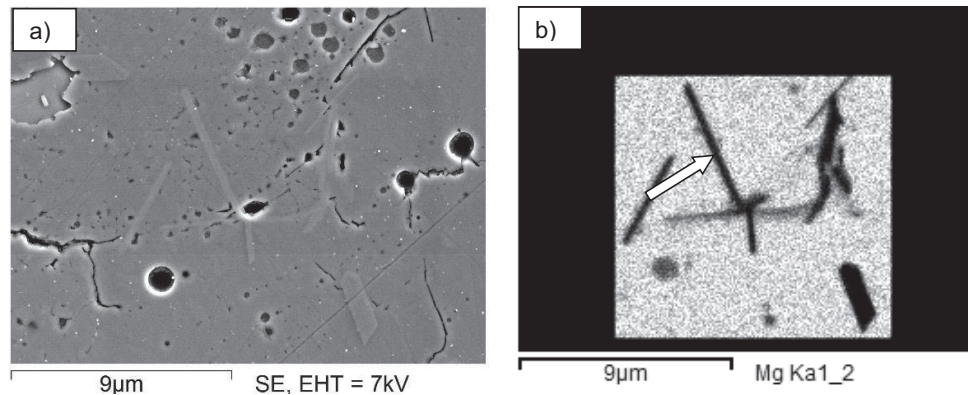


**Abb. 41:** WDS 1392. Ausscheidung der  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nadeln (weißer Pfeil) und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen.

In Abb. 42 sind die zu Abb. 41 zugehörigen energiedispersiven Spektren (EDX) dargestellt. In Spektrum 1 ist neben den für  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erwartenden Peaks für Ca, Al und O zusätzlich ein Mg-Peak zu erkennen. Der in den EDX-Messungen zusätzlich aufgetretene Mg-Peak resultiert wahrscheinlich aus der Größe der Anregungsbirne bei 8 keV und beruht auf der Mg-Al-Spinell-Matrix. Dies konnte durch wellenlängendispersive Messungen (IEK-2, Forschungszentrum Jülich) mit Magnesium-Mapping gezeigt werden [Abb. 43]. In den Nadeln konnte kein Mg nachgewiesen werden. Der Grund für die Unterschiede zwischen der EDX- und WDX-Messung liegt in der besseren Auflösung des WDX-Detektors.



**Abb. 42:** Spektren der in Abb. 41 gekennzeichneten Punkte.

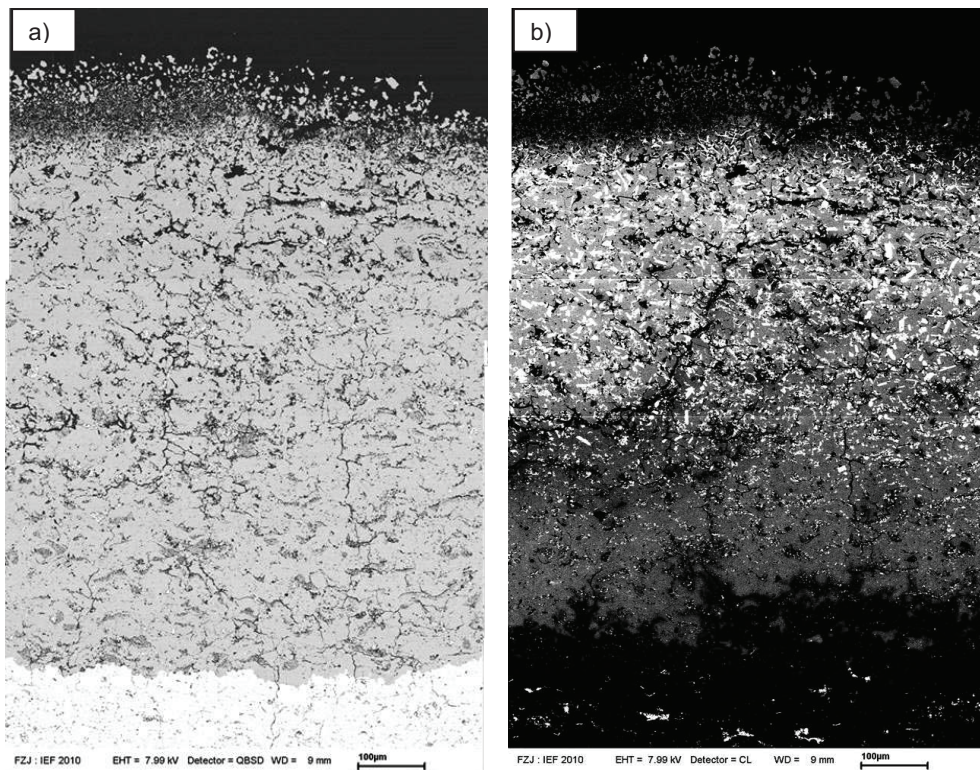


**Abb. 43:** a) Mikrostruktur und b) zugehöriges Mg-Mapping an WDS 1392. Das Mapping b) zeigt eindeutig, dass in den nadelförmigen Kristallen kein Magnesium nachzuweisen ist.

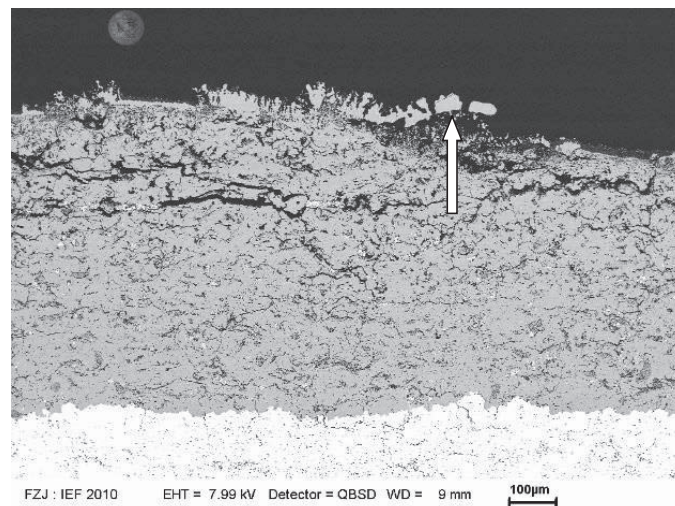
In der Abbildung [Abb. 44] der Thermozyklisierprobe WDS 1392 nach 2000 Zyklen zeigt sich die typischerweise auftretende Zunahme der beiden Phasen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Probenoberseite [Abb. 44]. Dies hängt vermutlich mit der an der Probenoberfläche höheren Temperatur zusammen. Im unteren Bereich der Mg-Al-Spinell-Schicht reicht die Temperatur zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes nicht mehr aus, obwohl in diesem Bereich nach dem Phasendiagramm [Abb. 26, Kapitel 5.2.1] ein größerer Anteil  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  thermisch stabil sein sollte. Somit bilden sich keine  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen bzw. nur sehr kleine  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle.

Während der Heizphase der Zyklierung kommt es an der Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Schicht zur Ausbildung einer dichten Schicht [Abb. 45]. Diese besteht nach REM-Analyse aus Mg-Al-Spinell und einzelnen  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nadeln. Die in der Kühlphase stattfindende Oberflächenabkühlung geschieht sehr schnell, wodurch das nach dem Phasendiagramm für Mg-Al-Spinell [49] zu erwartende thermodynamische Gleichgewicht ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  + Mg-Al-Spinell) dort nicht erreicht wird. Bei der vorliegenden Pulverzusammensetzung findet der Übergang vom Einphasenbereich zum Zweiphasenbereich bei ca. 1460°C statt. Unterhalb der dichten Schicht bilden sich während der Zyklierung Risse aus, die als Ursache für die Oberflächenschädigung anzusehen sind. Der Prozess der Schichtverdichtung und Abplatzung wiederholt sich bis zum vollständigen Versagen der keramischen Schicht. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Klärung der Entstehung des dichten Bereichs und des damit verbundenen Versagens. Daher wurden in Kapitel 7 unterschiedliche Einflussmöglichkeiten auf die Verdichtung untersucht.





**Abb. 44:** Probenquerschnitt WDS 1392, a) Rückstreuerelektronenbild, b) Kathodolumineszenz. Es zeigt sich eine Zunahme der kathodolumineszierenden Kristalle  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Probenoberseite.



**Abb. 45:** WDS 1392. An der Oberseite der Thermozyklisierungsproben bildet sich während der Zyklisierung eine dichte Mg-Al-Spinell-Schicht aus.

### Zusammensetzung der dichten Mg-Al-Spinell-Schicht

In diesem Kapitel wurde die Mikrostruktur der Zyklierproben mit Verdichtung an der Oberfläche näher beschrieben. An der Oberfläche der Thermozyklisierungsproben bildet sich eine dichte Mg-Al-Spinell-Schicht mit einzelnen  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nadeln aus. In diesem Abschnitt soll die Zusammensetzung des Mg-Al-Spinells näher betrachtet werden.

Nach [86] nimmt der Gitterparameter  $a$  durch den zusätzlichen Einbau von Al ins Kristallgitter aufgrund der Bildung von Leerstellen im Kristallgitter ab. Somit lässt sich mittels XRD und der Gitterkonstantenbestimmung ermitteln, ob es sich nach dem thermischen Spritzen, Zyklieren oder Wärmebehandeln um stöchiometrischen oder nichtstöchiometrischen Spinell handelt. Aufgrund der inhomogenen Korngrößenverteilung (wenige in Reflexion stehende Kristallite) und dem Probenhöhenfehler (durch die Oberfläche der gespritzten Schichten) kann es zu Reflexverschiebungen kommen. Diese sind bei der Auswertung zu berücksichtigen.

Nichtstöchiometrischer Spinell lässt sich als solid solution zwischen MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschreiben.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegt dabei im Spinell als  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  vor.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird auch als defekter Spinell ( $\text{Al}_{8/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_4$ ) bezeichnet. Somit kann nichtstöchiometrischer Spinell als solid solution zwischen stöchiometrischem Spinell und defektem Spinell beschrieben werden [94].

Es wurde der Mg-Al-Spinell Gitterparameter  $a$  eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Ausgangspulvers (AMO 281 I), einer as-sprayed Schicht sowie zyklierter Proben bestimmt. Als zyklizierte Proben wurden die bereits erwähnte Probe WDS 1392 und eine Probe mit Faserverbundwerkstoff als Substrat (WDS 1823) untersucht. Die Probe mit Faserverbundwerkstoff wird in Kapitel 7.4 näher beschrieben und diente der Klärung der Oberflächenschädigung der Mg-Al-Spinell-Schicht.

Bei einem dichten Mg-Al-Spinell liegt die Informationstiefe (Eindringtiefe des Röntgenstrahls aus dem 90 % der Signale kommen) bei  $\sim 10\text{-}70\text{ }\mu\text{m}$  (je nach Einfallswinkel,  $10^\circ\text{-}80^\circ$  in  $2\theta$ ). Bei einer an einigen Stellen der Probe WDS 1823 vorliegenden  $300\text{ }\mu\text{m}$  dicken dichten Schicht (Messbereich) konnte somit die Gitterkonstante des Spinells der dichten Schicht bestimmt werden. Bei WDS 1392 betrug die dichte Schicht maximal  $50\text{ }\mu\text{m}$  und war nicht an allen Stellen gleichmäßig dick bzw. vorhanden.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse dargestellt. Nach [86], [95], [96], [97] beträgt die Gitterkonstante des stöchiometrischen Spinells ( $n=1$ ),  $a=8,078\text{ }\text{\AA}$ .  $n$  gibt den Stöchiometriegehalt an, d. h. je größer der Wert  $n$ , desto mehr Al wurde in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  eingebaut. Im Rahmen der Untersuchung des Ausgangspulvers wurde ein Wert von  $8,069\text{ }\text{\AA}$  festgestellt. Dieser liegt nah

am Literaturwert. Nach [83], [96] kann stöchiometrischer Spinell bis zu 6 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n=1,27$ ) lösen. Für  $n=3.5$  wird in der Literatur eine Gitterkonstante von 7,964 Å angegeben [86].

Die as-sprayed Schichten weisen einen, im Vergleich zum Pulver, kleineren a-Gitterparameter von 8,040 Å auf. Somit wurde, wie bereits vermutet, während des thermischen Spritzens und anschließendem schnellen Abschrecken, Al aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  eingelagert. Bei WDS 1392 liegt die Gitterkonstante bei 8,075 Å, das heißt, dass es sich um einen stöchiometrischen Spinell handelt. Bei dieser Probe ist die dichte Schicht sehr dünn (ca. 50 µm) und nicht flächendeckend vorhanden. Somit wurde wahrscheinlich der Gitterparameter für den darunterliegenden  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Schichtteil bestimmt. Aufgrund der Ausscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegt dort stöchiometrischer Spinell vor. Nach Analyse an WDS 1823 handelt es sich bei der dichten Schicht, die sich an der Oberfläche der Zyklierproben bildet, um einen nichtstöchiometrischen Mg-Al-Spinell. Die Gitterkonstante beträgt 8,038 Å

**Tabelle 10:** Gitterparameter  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und Zusammensetzung.

Pulver/ Behandlung	Zusammensetzung	Gitterkonstante a Mg-Al-Spinell [Å]
Ausgangspulver AMO 281 I	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	8,069(1)
As-sprayed Schicht AMO 281 I	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	8,040(2)
WDS 1392 nach 2000 Zyklen AMO 281 I	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	8,0747(1)
Dichte Schicht an der Oberfläche WDS 1823 AMO 231 I entspricht AMO 230 I	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	8,038(2)





## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

In den folgenden Unterkapiteln wird die Bildung der dichten Schicht an der Oberfläche der Thermozyklertproben diskutiert. Diese scheint beim Versagen eine entscheidende Rolle zu spielen, da es zur Rissbildung unterhalb dieser Schicht kommt. Außerdem wird eine Theorie zur Oberflächenschädigung aufgestellt.

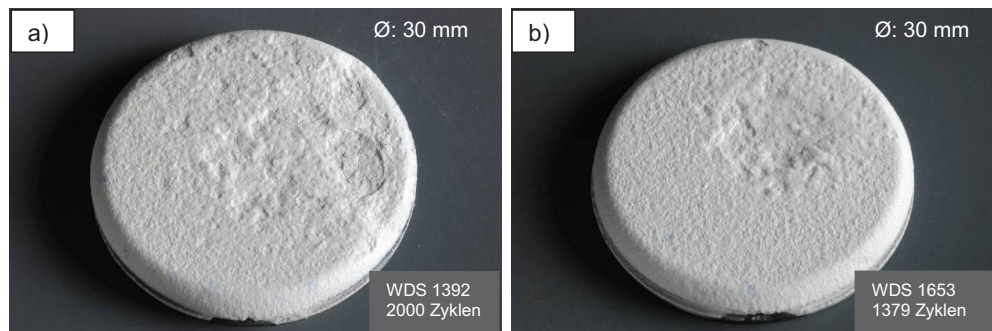
### 7.1 Einfluss der Pulverzusammensetzung

Zunächst wird in diesem Kapitel der Einfluss der Pulverzusammensetzung auf die Verdichtung an der Oberfläche beschrieben.

Zur Untersuchung des Verhaltens des stöchiometrischen Mg-Al-Spinell-Pulvers unter Thermozyklert wurden zwei Proben in einem Beschichtungszyklus, mit dem bereits erläuterten Doppelschichtsystem und den für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiches Mg-Al-Spinell-Pulver optimierten F4-Parametern [Tabelle 3, Kapitel 4.1] beschichtet und unter den gleichen Bedingungen wie WDS 1392 und WDS 1653 bis zum Versagen zyklert [Tabelle 11]. Die beiden genannten Proben zeigten mit 2000 Zyklen bzw. 1379 Zyklen eine sehr lange Lebensdauer und wurden deshalb für den Vergleich ausgewählt [Abb. 46].

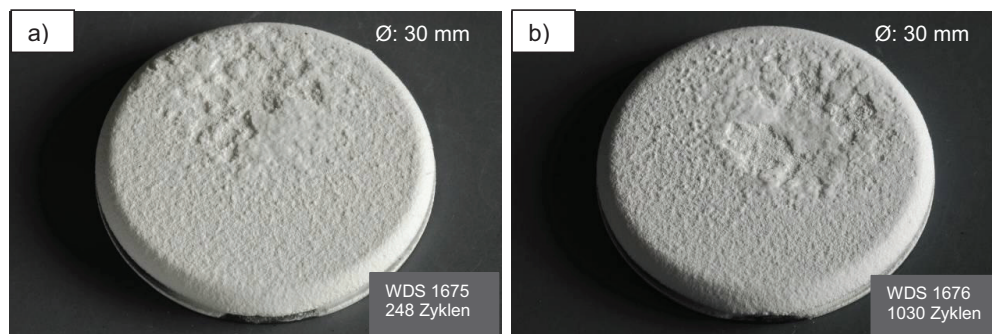
**Tabelle 11:** Zyklertbedingungen WDS 1392, WDS 1653, WDS 1675, WDS 1676.

WDS No.	Pulver- typ	Zyklertemperatur [°C] Heizen Oberfläche / Heizen Substrat	Zyklertemperatur [°C] Kühlen Oberfläche / Kühlen Substrat	Zyklert- zeit [min]	Zyklen- anzahl
1392	Erhöhter $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalt	~1390/~930	~630/~420	5/5	2000
1653	Erhöhter $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Gehalt	~1390/~930	~630/~420	5/5	1379
1675	Stö.	~1390/~930	~630/~420	5/5	248
1676	Stö.	~1390/~930	~630/~420	5/5	1030



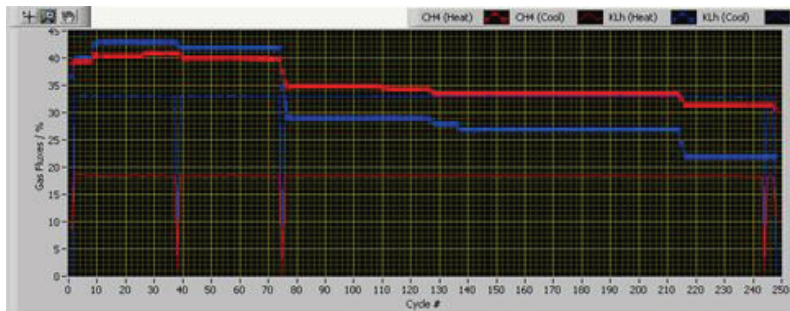
**Abb. 46:** Fotos Zyklrierproben a) WDS 1392, b) WDS 1653 mit Abplatzungen von der Oberfläche. Beide Proben wurden unter vergleichbaren Bedingungen, während der Heizphase bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 930^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur, zyklert. Sie erreichten eine hohe Lebensdauer von 2000 Zyklen bzw. 1379 Zyklen.

Die erste Zyklrierprobe mit stöchiometrischem Mg-Al-Spinell zeigte nur eine recht kurze Lebensdauer von 248 Zyklen. Die zweite Probe aus dem gleichen Beschichtungszyklus erreichte hingegen 1030 Zyklen bis zum Versagen [Tabelle 11], [Abb. 47].

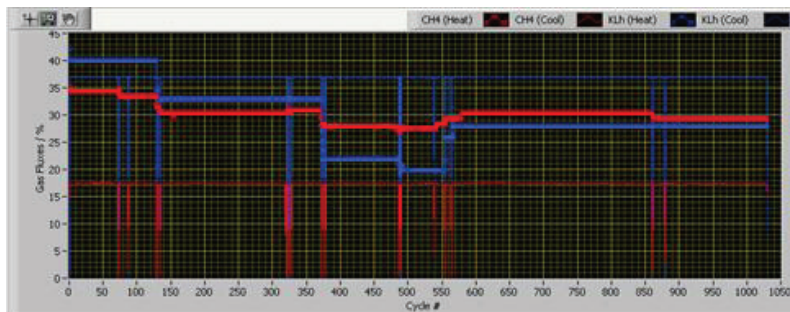


**Abb. 47:** Fotos Zyklrierproben a) WDS 1675, b) WDS 1676 mit Abplatzungen von der Oberfläche. Beide Proben aus stöchiometrischem Mg-Al-Spinell-Pulver wurden unter vergleichbaren Bedingungen, während der Heizphase bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 930^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur, zyklert. Sie erreichten eine Lebensdauer von 248 Zyklen bzw. 1030 Zyklen.

Eine mögliche Ursache für das Versagen bei unterschiedlicher Zyklenanzahl unter vergleichbaren Temperaturbedingungen könnte im  $\text{CH}_4$  Gasfluss liegen. Dieser lag insbesondere zu Beginn für WDS 1675 höher als für WDS 1676 [Abb. 48], [Abb. 49]. Der Gasfluss beeinflusst allerdings die Flammgeometrie. Bei höheren Gasflüssen kommt es zu einer Flammeneinschnürung, die zu größeren lateralen Temperaturgradienten auf der Probe führt. Die Probe dehnt sich im Bereich der Flamme stärker aus. Im Laufe der Heizphase relaxieren die Spannungen. Bei Abkühlung schrumpft der Probenbereich im Bereich der Flamme stärker und die Probe steht in diesem Bereich unter Druckspannung, welches zur Rissbildung und zum Versagen führt.



**Abb. 48:** Gasflüsse WDS 1675 ausgewertet mit TZstatistics v0.9.0. Der CH<sub>4</sub> Gasfluss lag für WDS 1675 besonders zu Beginn höher.



**Abb. 49:** Gasflüsse WDS 1676 ausgewertet mit TZstatistics v0.9.0.

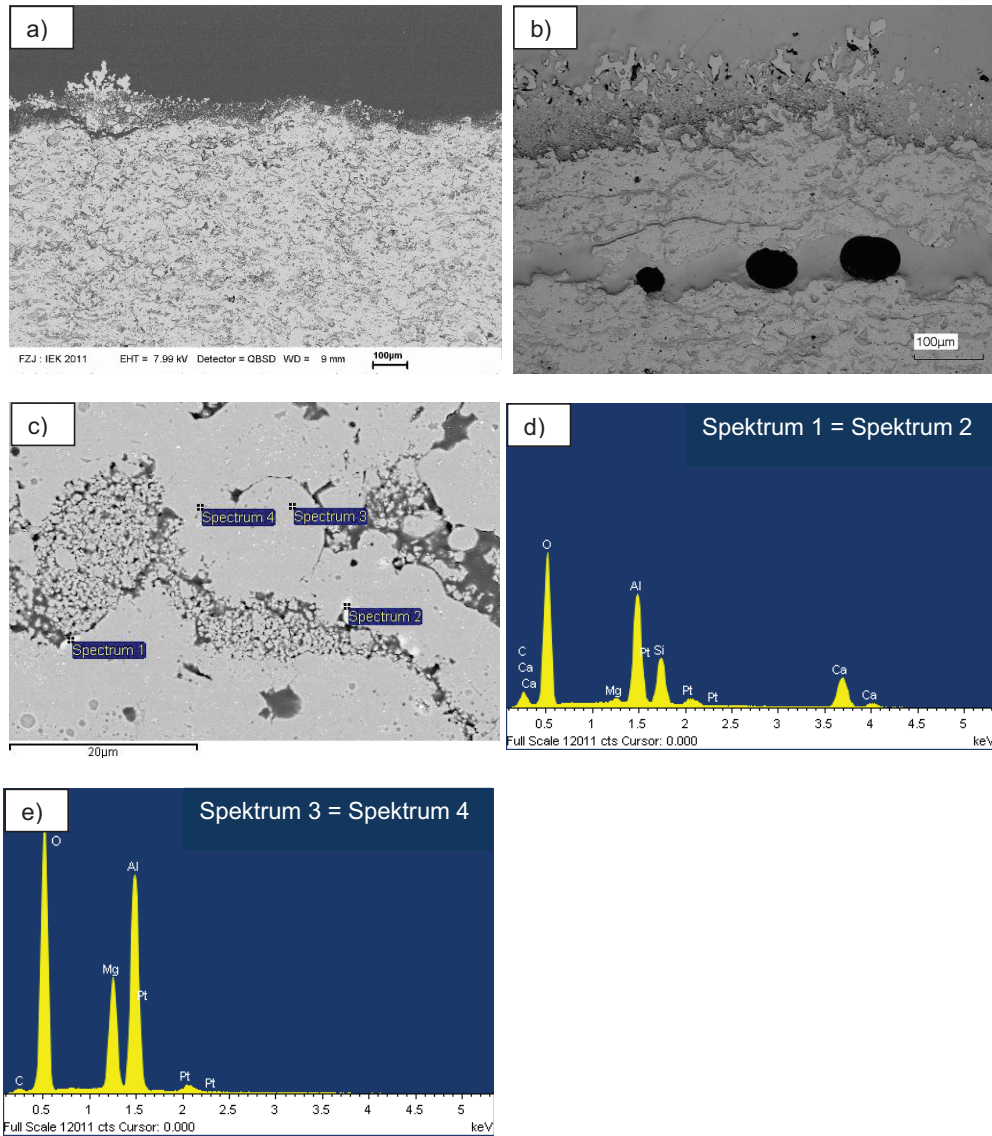
Es handelt sich bei der Zyklanzahl von 1030 Zyklen um ein sehr gutes Ergebnis, da zu berücksichtigen ist, dass die Beschichtungsparameter nicht extra für das stöchiometrische Mg-Al-Spinell-Pulver angepasst, sondern die für das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reiche Mg-Al-Spinell-Pulver optimierten Parameter verwendet wurden. Daher lässt sich mit angepassten Parametern eventuell ein besseres Ergebnis erzielen. Dies wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings nur begrenzt versucht (siehe Anhang 11.2).

Anhand der Mikrostrukturdarstellungen [Abb. 50] lässt sich feststellen, dass keine Bildung einer großflächigen kompakten dichten Schicht an der Oberfläche erfolgte. Jedoch lassen sich einige verdichtete Bereiche feststellen [Abb. 50 a), b)]. Dieses Versagen ist vergleichbar mit dem Versagen der Proben aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichem Mg-Al-Spinell-Pulver. Allerdings versagte die Probe auch innerhalb der Mg-Al-Spinell-Schicht. Dies deutet auf einen schlechten Kontakt zwischen den Splats hin, eventuell ausgelöst durch den hohen Anteil unaufgeschmolzener Partikel (siehe Kapitel 5.2).

Eine EDX-Analyse zeigte, dass keine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Plättchen oder CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nadeln gebildet wurden. Beide Phasen benötigen zur Bildung einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Überschuss. Silizium- und Calciumreiche Bereiche konnten nachgewiesen werden [Abb. 50 c)]. SiO<sub>2</sub> und CaO kommen als Verunreinigungen im Ausgangspulver vor. Laut XRD-Analyse besteht die Mg-Al-Spinell-

## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

Schicht auch nach Zyklierung im Rahmen der Nachweisgrenzen immer noch aus 100 Gew.% Mg-Al-Spinell.

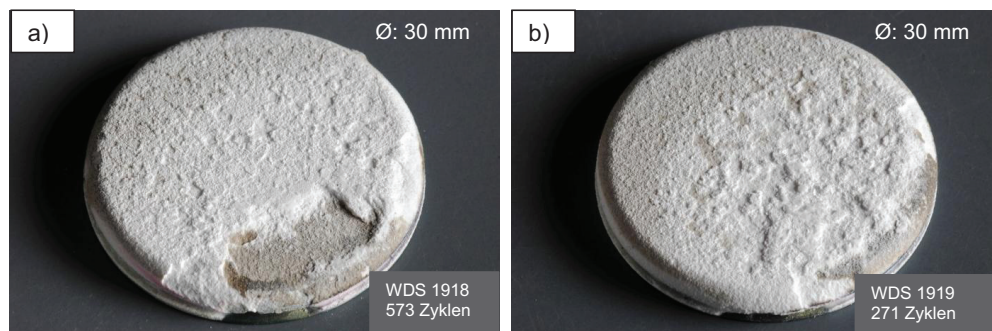


**Abb. 50:** a) Mikrostruktur WDS 1675 mit leichter Verdichtung an der Oberfläche. b) Versagen innerhalb der Mg-Al-Spinell-Schicht. c) Es wurden keine  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen oder  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nadeln gebildet + d), e) Spektren. d) Es lassen sich lediglich einige Silizium- und Calciumreiche Bereiche nachweisen.

Im Rahmen der Optimierung der Spritzparameter für das stöchiometrische Pulver AMO 318 I (siehe Anhang 11.2) wurden zwei weitere Zyklierproben mit 600 A und 90 mm Spritzabstand



beschichtet und unter den gleichen Bedingungen wie WDS 1675 und WDS 1676 zyklert. Beide Proben erreichten mit 573 Zyklen für WDS 1918 und 271 Zyklen für WDS 1919 im Vergleich zu den Proben WDS 1392 und WDS 1653 eine geringere Lebensdauer. Die beiden letztgenannten Proben wurden mit 500 A und 60 mm beschichtet. Somit konnten für das stöchiometrische Pulver noch keine Beschichtungsparameter ermittelt werden, die eine höhere Lebensdauer in den Zyklierexperimenten erlauben. Beide Proben zeigen den typischen Schädigungsmechanismus mit Abplatzungen von der Probenoberseite [Abb. 51].

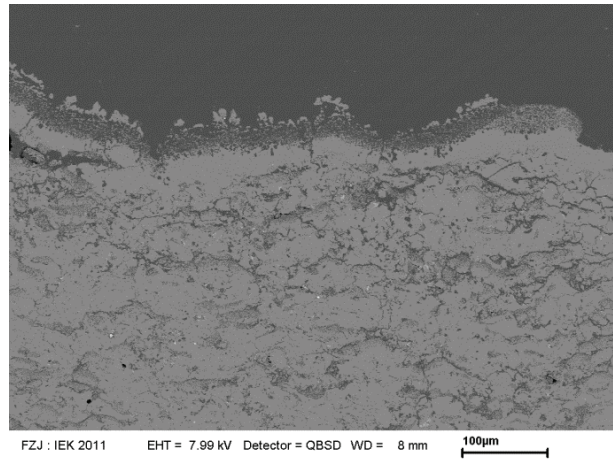


**Abb. 51:** Fotos Zyklierproben a) WDS 1918 und b) WDS 1919 nach Zyklierung bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 930^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur mit Abplatzungen von der Oberfläche. Beide Proben zeigten eine geringere Lebensdauer als bei Verwendung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Pulvers.

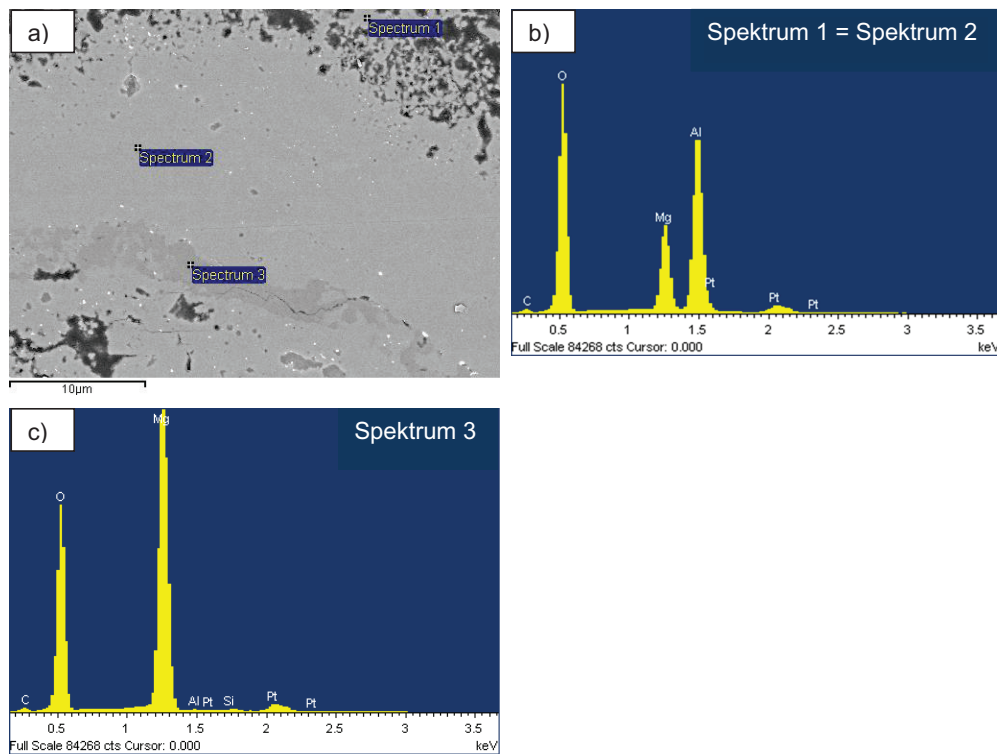
Es bildete sich analog zu den mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichem Mg-Al-Spinell-Pulver beschichteten Proben eine dichte Schicht an der Probenoberseite aus [Abb. 52]. Somit hat die Pulverzusammensetzung keinen bestimmenden Einfluss auf die Ausbildung einer dichten Schicht an der Oberfläche. Die dichte Schicht besteht im Gegensatz zur Schicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichem Mg-Al-Spinell-Pulver, aus Mg-Al-Spinell und MgO [Abb. 53]. MgO kristallisiert aufgrund des begrenzten Stabilitätsbereiches von stöchiometrischem Mg-Al-Spinell (siehe Phasendiagramm [Abb. 7]). MgO besitzt mit  $13,9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$ ) [98] einen höheren Ausdehnungskoeffizienten als Mg-Al-Spinell mit  $9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ . Dadurch kann es zur Rissbildung innerhalb der Keramikschicht kommen. Die Bildung von MgO stellt somit, neben der geringeren Lebensdauer durch den hohen Anteil unaufgeschmolzener Partikel, einen weiteren Grund dar, kein stöchiometrisches Spinell-Pulver für die Beschichtung von Einlaufschichten zu verwenden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es während der Zyklierung des Schichtsystems mit stöchiometrischem Mg-Al-Spinell-Pulver ebenfalls zur Ausbildung einer dichten Mg-Al-Spinell-Schicht an der Oberfläche kam. Zusätzlich entstanden Risse innerhalb der Mg-Al-Spinell-Schicht, die auf den hohen Anteil unaufgeschmolzener Partikel und den schlechten Splat-Kontakt innerhalb der Schicht zurückzuführen sind. Daher ist die spezifische Pulverzusammensetzung mit erhöhtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt nicht die primäre Ursache der Verdichtung.

## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung



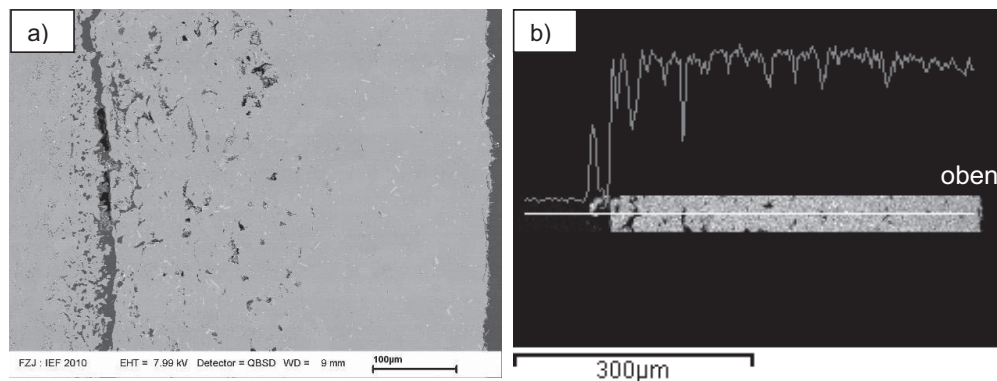
**Abb. 52:** WDS 1918 nach Zyklisierung bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur. Es bildete sich analog zu den Proben mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichem Mg-Al-Spinell-Pulver eine dichte Schicht an der Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Schicht.



**Abb. 53:** a) Dichte Schicht an der Oberfläche von WDS 1918 und Spektren b), c). Die dichte Schicht besteht aber im Gegensatz zur Schicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichem Mg-Al-Spinell-Pulver aus Mg-Al-Spinell und MgO (Spektrum 3).

## 7.2 Betrachtung der Magnesiumabdampfung als Ursache für die Bildung der dichten Schicht

In einigen Literaturquellen wird auf Magnesium-Diffusion durch das Spinellgitter [99] in Verbindung mit der Bildung einer dichten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht an der Oberfläche [94], [100], [101] bzw. der Bildung einer  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ablagerung [102] hingewiesen. Einen Hinweis auf die Abhängigkeit der Abdampfungsrate von der Temperatur liefern einige Literaturquellen [100], [101], [103]. Nach diesen Quellen nimmt die Abdampfungsrate mit steigender Temperatur zu und ist für MgO größer als für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Im vorliegenden Fall entsteht zwar eine dichte Mg-Al-Spinell-Schicht, jedoch sollte eine mögliche Magnesiumabdampfung als Ursache für die Bildung der dichten Schicht ausgeschlossen werden. Daher wurde ein Linescan bzw. ein Mapping [Abb. 54] für Magnesium über die dichte Schicht an der Oberfläche der Probe WDS 1823 durchgeführt. Diese Probe eignete sich gut, da die dichte Schicht bis zu 300  $\mu\text{m}$  beträgt.



**Abb. 54:** b) Linescan und Mapping von Magnesium über den dichten Bereich a). Es lässt sich keine signifikante Änderung des Magnesiumgehaltes über den dichten Bereich feststellen.

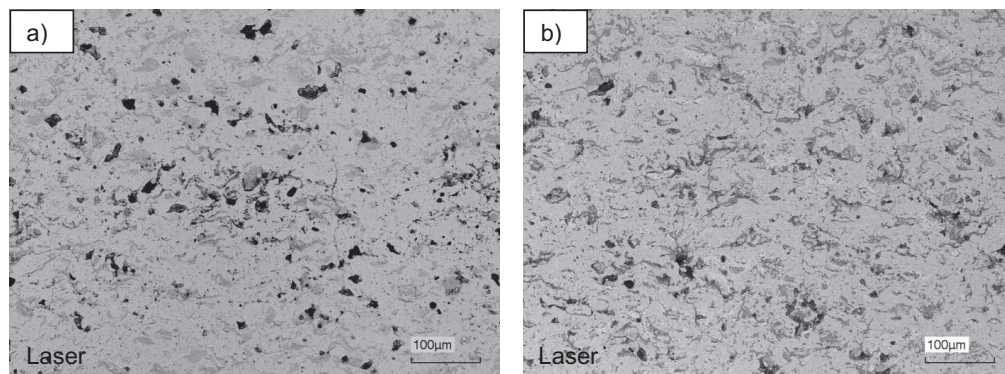
Aus dem Linescan und dem Mapping in Abb. 54 ergeben sich keine Hinweise auf eine Änderung des Magnesiumgehaltes über den dichten Mg-Al-Spinell-Schichtbereich zur Probenoberseite. Der Mg-Gehalt ist über den gesamten Schichtbereich konstant. Es kam somit während der Zyklierung anscheinend wohl zu keiner signifikanten Mg-Abdampfung. Die Mg-Abdampfung als Ursache für die Verdichtung kann somit ausgeschlossen werden.



### 7.3 Ofenauslagerung und Zyklierung im Vergleich

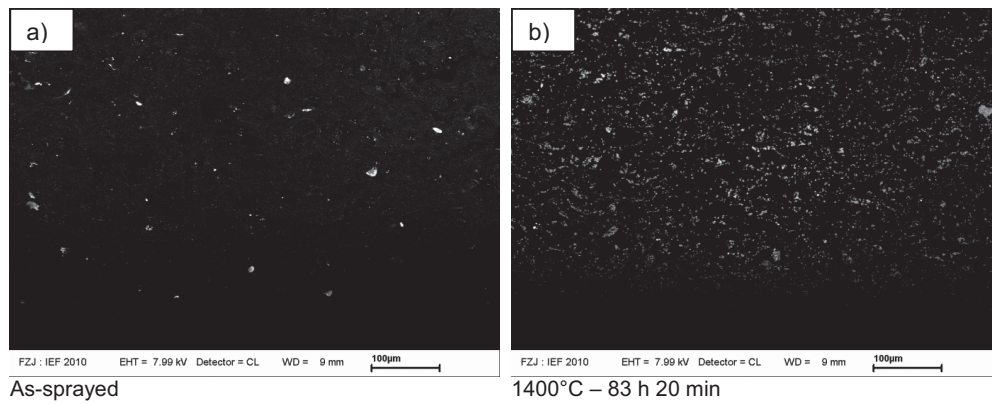
Bei dem bisher untersuchten Schädigungsmechanismus an Thermozyklrierproben mit Mg-Al-Spinell und YSZ-Doppelschichtsystem kam es zu einem Abplatzen von der Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Keramikschicht. Bei diesem Vorgang spielt die Verdichtung der direkten Oberfläche eine wichtige Rolle. Mit Hilfe einer Ofenauslagerung bei 1400°C für 83 h 20 min (entspricht 1000 Zyklen bei einer Heizzeit von 5 Minuten) sollte überprüft werden, ob eine Verdichtung an der Oberfläche hier ebenfalls entsteht.

Im Vergleich zum as-sprayed Zustand von AMO 230 I zeigt die bei 1400°C für 83 h 20 min ausgelagerte Probe jedoch keine Verdichtung [Abb. 55]. Die durchgeführte Quecksilberporositätsmessung zeigte keine Abnahme der Porosität. Somit scheinen eindeutig die Bedingungen im Zyklierstand (Substrateinfluss, Temperaturgradient – Entstehung von Wärmespannungen) die Ursache für die Verdichtung und Abplatzung darzustellen.



**Abb. 55:** A-10-053-F4, AMO 230 I, a) as-sprayed, b) 1400°C – 83 h 20 min. Es konnte im Vergleich zum as-sprayed Zustand a) keine Verdichtung festgestellt werden.

In den Ofenversuchen konnte zwar keine Verdichtung beobachtet werden, jedoch ergaben sich neue Erkenntnisse zu den gebildeten Phasen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In den as-sprayed Schichten ließen sich wie bereits erwähnt nur geringfügige Anteile von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachweisen. Durch die Auslagerung kam es zur Ausscheidung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und einigen CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallen [Abb. 56]. Aufgrund der isothermen Bedingungen ließ sich kein Gradient in der Ausscheidung der beiden Oxide feststellen. Die Größe und Anzahl der Kristalle scheint jedoch durch die Thermozyklrierung beeinflusst zu werden. In der Zyklierprobe WDS 1392 konnte eine größere Anzahl CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nadeln nachgewiesen werden [Abb. 44].



**Abb. 56:** Mikrostruktur in Kathodolumineszenzdarstellung der Schichten im a) as-sprayed Zustand und b) nach einer Ofenauslagerung bei 1400°C für 83 h 20 min.

## 7.4 Einfluss des Substrates

### 7.4.1 WHIPOX-Substrat

Bei den bisher untersuchten Thermozyklertproben wurde mit F4-Brenner auf ein mit VPS-Bondcoat beschichtetes Inconel738-Substrat gespritzt. Dieses Material hat einen im Vergleich zu Mg-Al-Spinell ( $9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ ) hohen thermischen Ausdehnungskoeffizient von  $\sim 16 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  [104]. Daraus folgen Zugspannungen während der Heizphase (siehe dazu auch 7.5) innerhalb der Mg-Al-Spinell-Schicht. Zur Untersuchung des Substrateinflusses auf die Spannungen im Schichtsystem und die Verdichtung der Mg-Al-Spinell-Schicht an der Schichtoberseite wurde im folgenden Experiment (WDS 1823) mit einem TriplexPro-Brenner eine 600 µm dicke Mg-Al-Spinell-Einfachschicht aus AMO 231 I (entspricht AMO 230 I) auf einen Faserverbundwerkstoff (WHIPOX<sup>®</sup> + RBAO– DLR WF (Cologne), **W**ound **H**ighly **P**orous **O**xide Ceramic Matrix Composite + **R**eaktion **B**onded **A**luminium **O**xide) gespritzt.

WHIPOX: 0°/90° Gewebe, 10 Schichten Nextel 610 Faser, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Matrix, Stärke des Materials ca. 4 mm beschichtet mit RBAO ca. 15-20 µm.

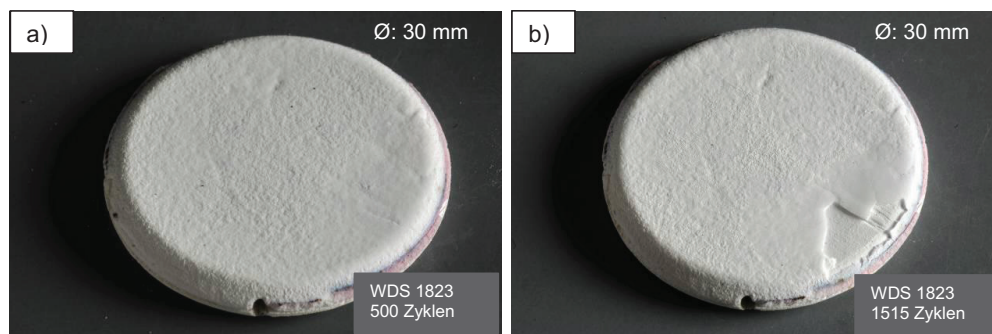
WHIPOX zeichnet sich durch einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie Mg-Al-Spinell aus. Er liegt bei  $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  bei 1250°C [105], [106]. Daher wurde Mg-Al-Spinell als Einfachschicht eingesetzt.

Für den Spritzprozess wurden folgende Parameter [Tabelle 12] verwendet. Die Beschichtung mit F4-Brenner und den Parametern wie bei Verwendung eines Inconel738-Substrates [Tabelle 3, Kapitel 4.1) war aufgrund der hohen Plasmatemperaturen und Plasmageschwindigkeiten (Auflösung der Gewebestruktur) nicht möglich.

**Tabelle 12:** Spritzparameter für Mg-Al-Spinell-Pulver mit TriplexPro-Brenner.

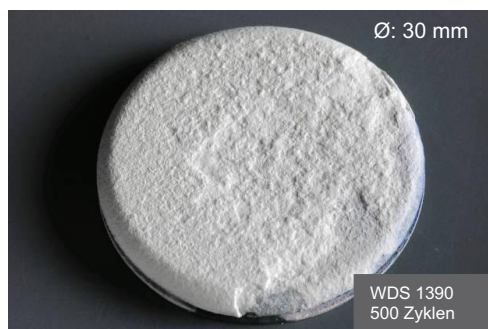
	Mg-Al-Spinell
Brenner	TriplexPro
Stromstärke [A]	517
Plasmagase [slpm]	50 Ar : 4 He
Trärgas [slpm]	1,6 Ar
Tellerdrehzahl (Pulverförderer) [%]	5
Kühlung (hinten) [bar]	3
Spritzabstand [mm]	130
Robotergeschwindigkeit [mm/s]	500
Mäanderabstand [mm]	2

Die hier vorliegende Probe hatte bei einer Zyklisierung (5 Minuten Heizen / 2 Minuten Kühlen) unter  $\sim 1450^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur in der Heizphase und Abkühlung auf Raumtemperatur eine Lebensdauer von 1515 Zyklen. Dies ist ein sehr vielversprechendes Ergebnis. Besonders unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Oberfläche der Thermozyklrierprobe auch nach 1515 Zyklen noch weitestgehend intakt ist [Abb. 57]. Im Gegensatz zu den Inconel738-Substraten, die mit einer Nut zur Einspannung versehen waren, lief das zur Verfügung stehende WHIPOX-Substrat am Rand spitz zu. Daher musste der Probenhalter für die Zyklisierung entsprechend angepasst werden.



**Abb. 57:** Fotos WDS 1823 a) nach 500 Zyklen und b) nach 1515 Zyklen. Die Probe wurde unter  $\sim 1450^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 1050^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur zyklisiert. Die Oberfläche ist nach 1515 Zyklen immer noch weitgehend intakt.

Im Gegensatz dazu zeigte eine Zyklrierprobe mit Inconel738-Substrat [Abb. 58] und keramischem Doppelschichtsystem (YSZ + Mg-Al-Spinell) bereits nach 500 Zyklen das typische Versagensverhalten mit Abplatzungen von der Oberfläche. Die Zyklizerzeiten waren mit 5 Minuten Heizzeit und 2 Minuten Abkühlzeit identisch [Tabelle 13]. Lediglich die mittlere erreichte Zyklisiertemperatur auf der Oberfläche lag ca.  $20^{\circ}\text{C}$  niedriger.



**Abb. 58:** Foto WDS 1390 nach Versagen (500 Zyklen) mit Abplatzungen von der Oberfläche. Die Probe wurde unter  $\sim 1450^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 1050^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur zyklisiert.

## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

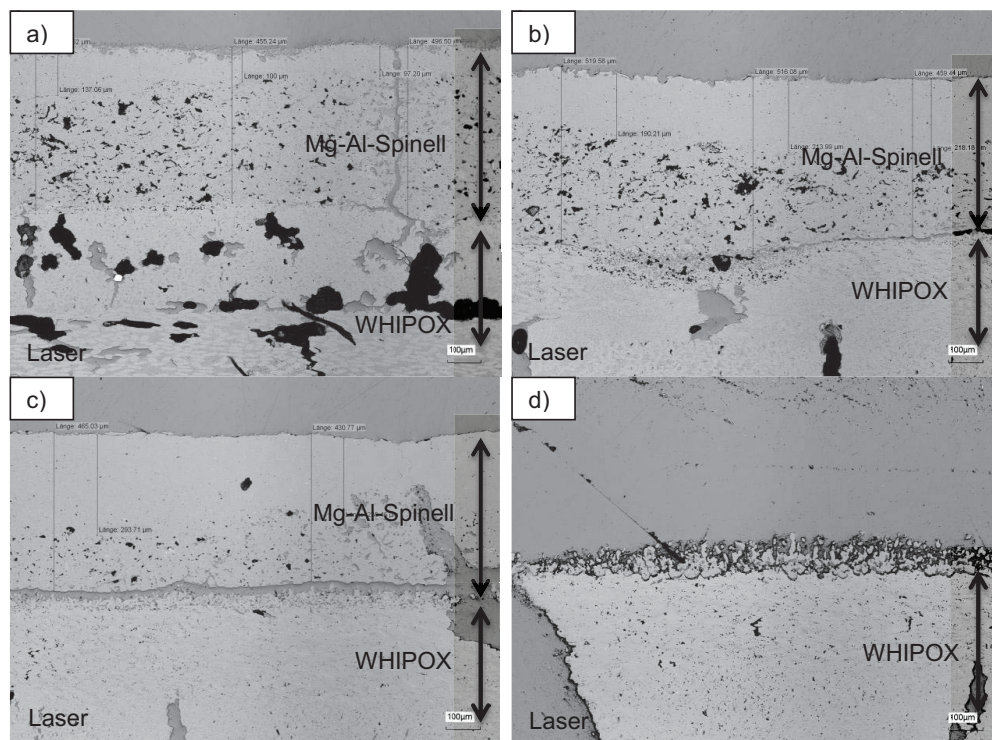
**Tabelle 13:** Vergleich zwischen den Zyklrierbedingungen WDS 1823, WDS 1390.

WDS No.	Substrat	Zykliertemperatur [°C]	Zykliertemperatur [°C]	Zyklrierzeit [min]	Zyklusanzahl
		Heizen Oberfläche / Heizen Substrat	Kühlen Oberfläche / Kühlen Substrat		
1823	FVW	~1450/~1050	<100/<100	5/2	1515
1390	Inconel	~1450/~1050	<100/<100	5/2	500

WDS 1823: FVW, Faserverbundwerkstoff (WHIPOX + RBAO) + Mg-Al-Spinell

WDS 1390: Inconel738, Bondcoat, YSZ + Mg-Al-Spinell

In den folgenden Abbildungen [Abb. 59] ist die Oberfläche der Thermozyklrierprobe WDS 1823 in verschiedenen Abschnitten dargestellt.

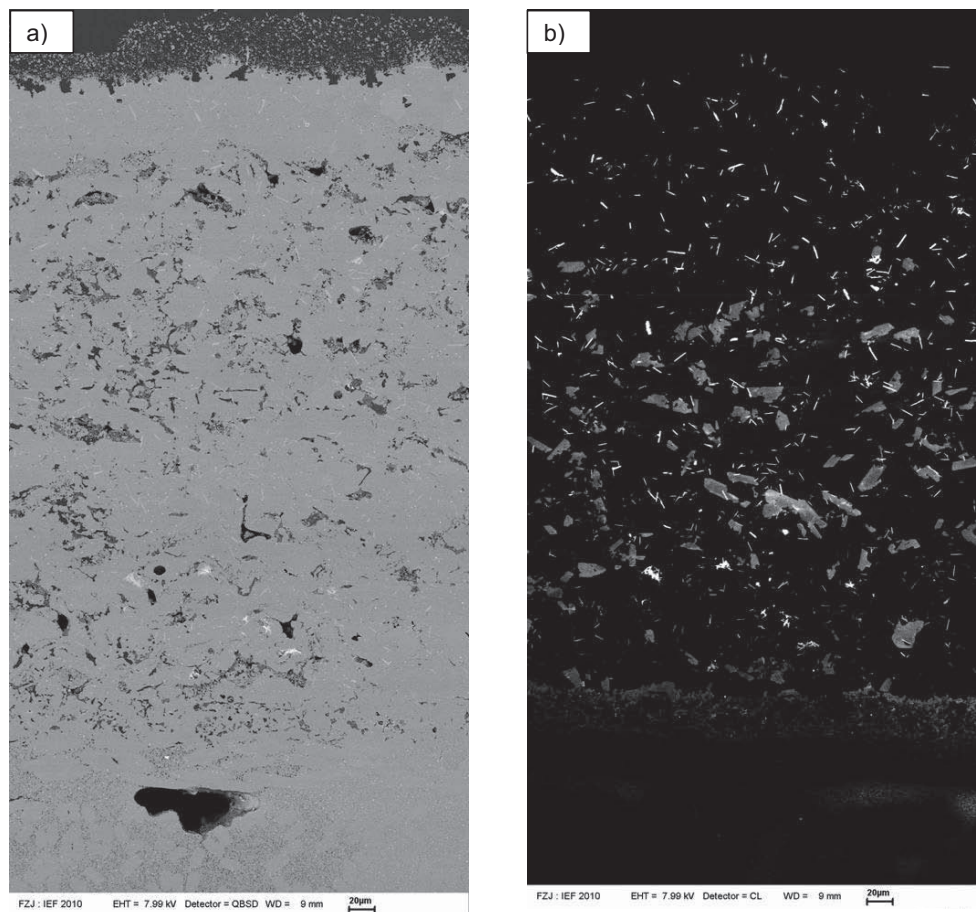


**Abb. 59:** Lasermikroskopische Abbildungen der WDS Probe 1823 über die einzelnen Schichtbereiche von a) links nach d) rechts über die Probenoberfläche. Es zeigt sich eine max. 300 µm dicke dichte Mg-Al-Spinell-Schicht ohne Rissbildung unterhalb dieser Schicht.

Der Versagensmechanismus der auf Inconel738 mit F4-Brenner gespritzten Thermozyklrierproben besteht in einer stufenweisen Abplatzung der Mg-Al-Spinell-Schicht beginnend an der Oberfläche. Bei der hier vorliegenden Probe trat dieser Versagensmechanismus nicht auf. Die Schicht ist noch weitestgehend intakt. Es kam lediglich an einer Stelle zu einem voll-



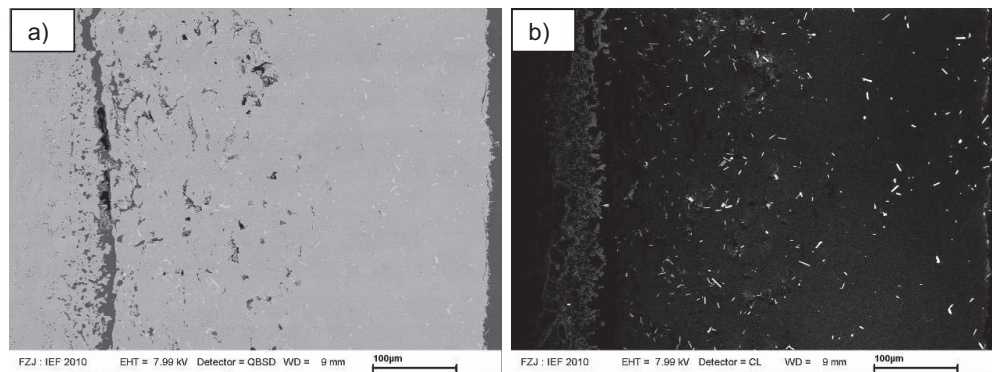
ständigen Abplatzen der Mg-Al-Spinell-Schicht (Teilbild d), [Abb. 59]). Dieser Bereich liegt jedoch am Rand, so dass ein Einfluss des Probenhalters bzw. des Probeneinbaus in den Halter nicht ausgeschlossen werden kann. Grundsätzlich lässt sich eine Zunahme des dichten Bereiches über die Schichtoberfläche von a) nach c) [Abb. 59] feststellen. Dies könnte mit der Temperaturverteilung auf der Oberfläche während der Zyklisierung in Zusammenhang stehen. D. h. dass sich der heißeste Bereich nicht in der Mitte der Probe befunden hat. In Teilbild c) beträgt der dichte Bereich ca. 300 µm. Weiterhin lässt sich erkennen, dass je dicker der dichte Bereich ist, desto geringer ist die komplette Schichtdicke, dies ist auf die Sinterschwindung in z-Richtung zurückzuführen. In der folgenden Abbildung [Abb. 60] ist die Mikrostruktur und Kathodolumineszenz der Mg-Al-Spinell-Schicht dargestellt.



**Abb. 60:** a) Mikrostruktur und b) Kathodolumineszenz der Mg-Al-Spinell-Schicht WDS 1823. Innerhalb der dichten Schicht treten nur  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle auf.

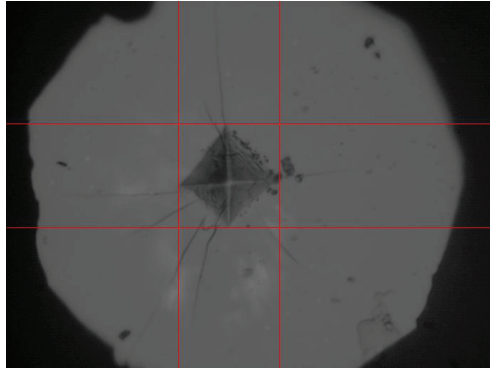
## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

Erneut lassen sich anhand der Kathodolumineszenzdarstellung in Abb. 60 b) die drei bereits erwähnten Phasen voneinander unterscheiden. Bei diesen handelt es sich um Mg-Al-Spinell als Matrix,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  als kathodolumineszierende plättchenförmige Kristalle und  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  (Hibonit) als kathodolumineszierende nadelförmige Kristalle. Innerhalb der Mg-Al-Spinell-Schicht liegen nur kathodolumineszierende  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nadeln vor [Abb. 61]. Bei gemessenen  $\sim 1450^\circ\text{C}$  Oberflächentemperatur findet bei der gegebenen Zusammensetzung (AMO 231 I = AMO 230 I) der Übergang des Spinell + Korund Bereichs zum reinen Spinell-Bereich statt. Der als Substrat verwendete Faserverbundwerkstoff hat ähnlich wie die Keramik eine sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda = 2,7 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  bei  $1000^\circ\text{C}$  [105]). Daher ist die Temperatur innerhalb der Keramikschicht höher als bei Verwendung eines metallischen Substratwerkstoffes. Dies führt zur Ausbildung einer bis zu  $300 \mu\text{m}$  dicken reinen Mg-Al-Spinell-Schicht und zur Ausscheidung von großen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen in der Nähe des Interfaces, da die Temperatur auch dort zur Ausscheidung von großen Kristallen ausreicht. Dies steht im Gegensatz zu Proben mit Inconel738-Substrat.



**Abb. 61:** a) Mikrostruktur und b) Kathodolumineszenz über den dichten Bereich. Es lassen sich innerhalb der Mg-Al-Spinell Matrix lediglich  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nadeln feststellen.

Abschließend wurde die Vickers-Härte bestimmt [Abb. 62]. Mit einer Vickers-Härte von  $1254 \pm 75 \text{ HV } 0,5$  ist der entstandene dichte Schichtbereich deutlich härter als der darunter liegende porenreichere Schichtteil ( $500\text{--}600 \text{ HV } 0,5$ ).



**Abb. 62:** Vickers-Härte Eindruck bei WDS 1823 mit entstandenen Rissen.

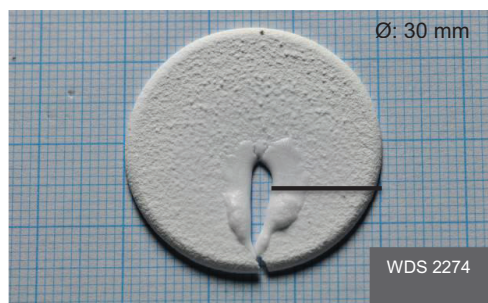
Nach den Erkenntnissen in diesem Kapitel scheint die Substratwahl einen entscheidenden Einfluss auf die Verdichtung und das Versagen auszuüben. Bei Verwendung von WHIPOX als Substratmaterial trat eine bis zu 300 µm dicke dichte Schicht auf und es kam zu keinen Abplatzungen unterhalb der dichten Schicht. Beim Inconel738-Substrat betrug die maximale Dicke der dichten Schicht bis zum Abplatzen 100 µm.

Daher werden in Kapitel 7.5 die Spannungsverteilungen in den Schichtsystemen mit Inconel738- bzw. WHIPOX-Substrat betrachtet.



### 7.4.2 Zyklisierung von freistehenden Mg-Al-Spinell-Schichten

In Kapitel 7.3 wurde festgestellt, dass durch eine Wärmebehandlung im Ofen, im Vergleich zu einer Thermozyklisierung im Zyklierstand, keine dichte Schicht an der Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Wärmedämmschicht entsteht. Somit kamen nur noch der Einfluss der Brennerflamme oder die Sinterung im Gradienten bzw. die durch den Temperaturgradienten und den Schichtaufbau mit unterschiedlichem thermischen Ausdehnungskoeffizienten erzeugten Spannungen als Ursache für die Verdichtung in Frage. Um den Einfluss der Brennerflamme näher untersuchen zu können, wurden freistehende Mg-Al-Spinell-Schichten hergestellt und im Zyklierstand bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur zyklisiert. Freistehende Schichten ermöglichen eine Betrachtung des Einflusses der Brennerflamme ohne starken Gradienten. Die standardmäßig im Zyklierstand eingesetzten Proben haben einen Durchmesser von 30 mm. Daher wurden zunächst Stahlsubstrate mit einem Durchmesser von 30 mm hergestellt und mit einer Nut zur Halterung während der Beschichtung versehen. Anschließend wurden diese mit einer 760  $\mu\text{m}$  bzw. 1500  $\mu\text{m}$  dicken Mg-Al-Spinell-Schicht mit den bereits bekannten, für Mg-Al-Spinell optimierten Parametern [Tabelle 3, Kapitel 4.1] und AMO 281 I beschichtet. Die unterschiedlichen Schichtdicken wurden hergestellt, da befürchtet wurde, dass es bei einer freistehenden Schicht von 760  $\mu\text{m}$  Dicke ( $\sim$ Mg-Al-Spinell-Schichtdicke bei Zyklierproben mit Doppelschichtsystem) schon beim Einsetzen der Probe in den Halter zum Bruch kommt. Zur Ablösung der Schichten vom Substrat wurde Salzsäure verwendet. Während der Zyklisierung wurde keine Kühlung von hinten eingesetzt, da es im Falle eines Bruchs der Zyklierprobe zur Aufschmelzung der Kühlluftdüse gekommen wäre. Die fehlende Kühlung ist jedoch nicht nachteilig, da mit den Versuchen lediglich der Einfluss der Flamme auf die Mg-Al-Spinell-Oberfläche untersucht werden sollte. Im ersten Zyklerversuch wurden zu hohe Gasflüsse eingestellt, so dass es direkt im ersten Zyklus zu einer Aufschmelzung der Probe kam [Abb. 63].



**Abb. 63:** Foto WDS 2274 (760  $\mu\text{m}$ ), Zyklisierung einer freistehenden Schicht, Aufschmelzung der Probe aufgrund zu hoher Gasflüsse. Schnitt für die Materialographie gekennzeichnet.

Der aufgeschmolzene Bereich wird auch im Probenquerschnitt [Abb. 64] als Verdichtung an der Oberfläche sichtbar. Der aufgeschmolzene Bereich besteht nach XRD- und EDX-Analyse [Abb. 65] aus reinem Mg-Al-Spinell. Es ließen sich keine  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen und  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nadeln finden. Das Fehlen lässt sich auf die vermutlich herrschenden hohen Temperaturen, das schnelle Abkühlen und das Vorliegen von reinem Mg-Al-Spinell bei Temperaturen von über  $1460^\circ\text{C}$ , entsprechend des Phasendiagramms [Abb. 26, Kapitel 5.2.1], zurückführen.

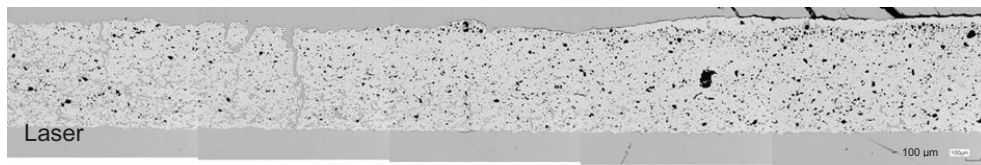


Abb. 64: WDS 2274 im Querschnitt mit Aufschmelzung und Verdichtung an der Oberfläche.

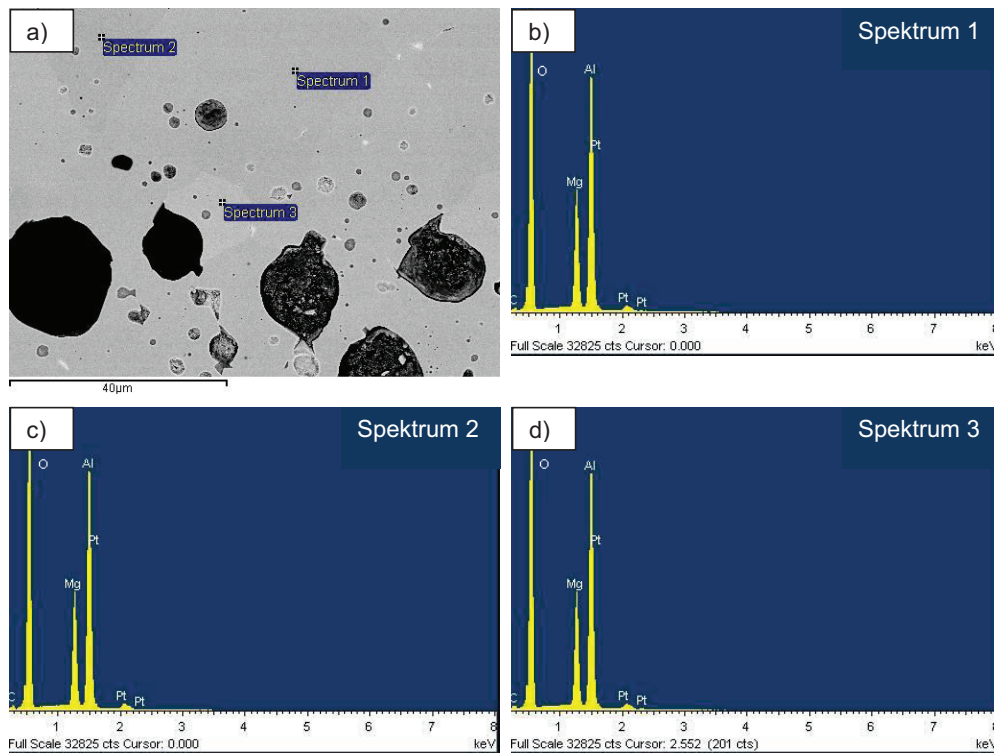
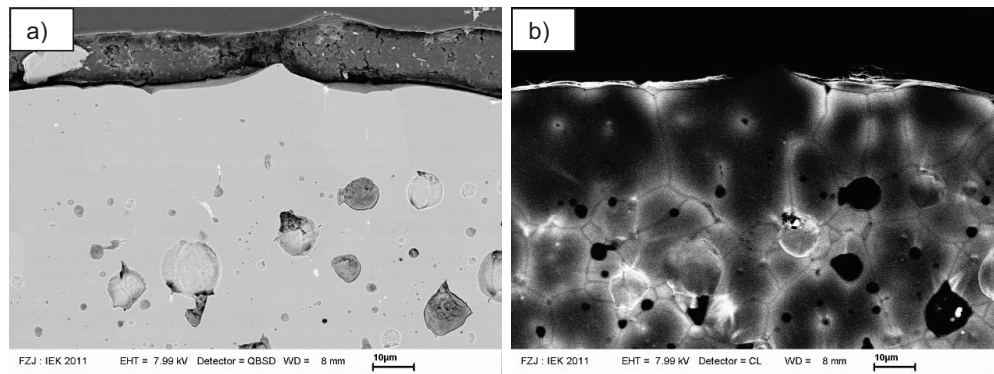


Abb. 65: b) – d) EDX-Analyse des verdichteten Bereichs a) an der Oberfläche. Es handelt sich um reinen Mg-Al-Spinell.

Außerdem wurde durch die Analyse des verdichteten Bereichs mittels REM und der Kathodolumineszenzdarstellung ein kornartiges Gefüge festgestellt [Abb. 66]. Dieses trat bei den bisherigen Analysen der verdichteten Bereiche nicht auf. Somit lässt sich ein eindeutiger

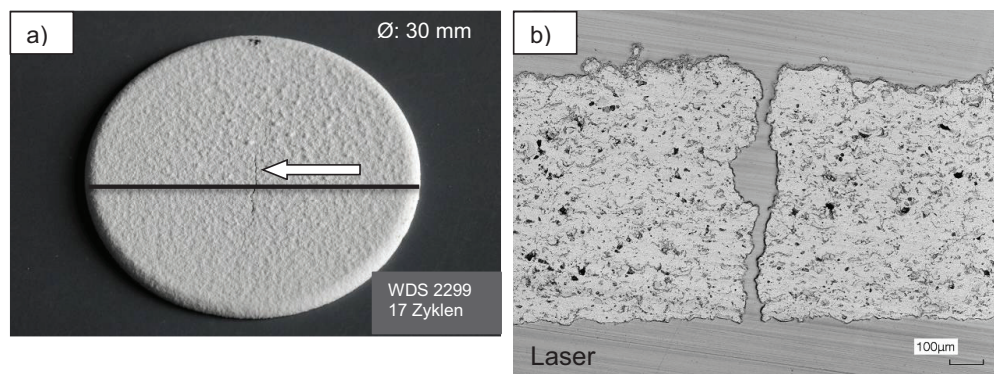
## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

Unterschied zwischen Aufschmelzung und Verdichtung während der Zyklisierung im Doppelschichtsystem mit Substrat feststellen.



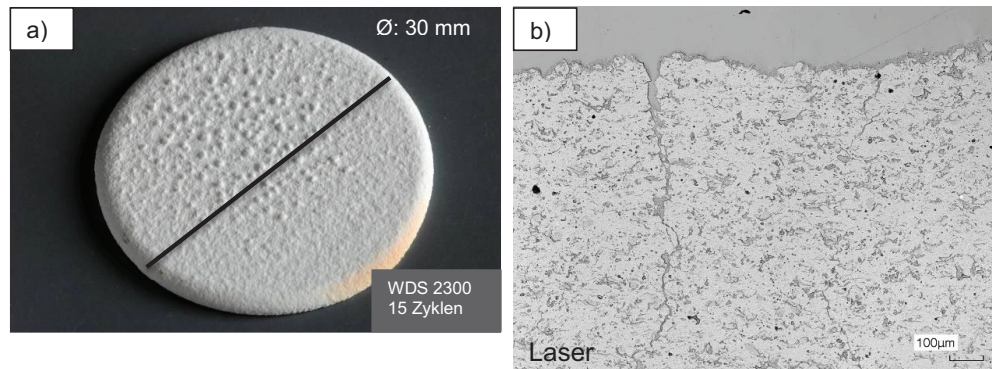
**Abb. 66:** WDS 2274 im Querschnitt a) Verdichtung an der Oberfläche, b) Kathodolumineszenzdarstellung zeigt kornartiges Gefüge.

Im zweiten Versuch (WDS 2299) wurde mit geringeren Gasflüssen gearbeitet und die Probe konnte 17 Zyklen bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur während der Heizphase und  $\sim 800^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur während der Kühlphase zyklisiert werden. Die Heiz- bzw. Kühlzeit betrugen jeweils 5 min. Nach 17 Zyklen kam es zur Rissbildung über die gesamte Schichtdicke [Abb. 67] und der Versuch musste abgebrochen werden, da ein kompletter Bruch der Probe nicht ausgeschlossen werden konnte. In der Mikrostruktur [Abb. 67 b)] lässt sich, im Vergleich zur Verdichtung bei Zyklisierungsproben mit Substrat, keine Verdichtung an der Oberfläche feststellen. Ein Einfluss der Zeitdauer der Heizphase auf die Verdichtung konnte jedoch noch nicht ausgeschlossen werden.



**Abb. 67:** Foto WDS 2299 (760 µm) a) Rissbildung nach 17 Zyklen bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur, Schnitt für die Materialographie gekennzeichnet. b) Im Querschnitt keine Verdichtung an der Oberfläche erkennbar.

Die beiden bisher vorgestellten Zyklierproben hatten eine Schichtdicke von 760  $\mu\text{m}$ . Im folgenden Versuch wurde eine Probe (WDS 2300) mit einer Schichtdicke von 1500  $\mu\text{m}$  unter den gleichen Bedingungen zyklert. Es wurde eine größere Stabilität aufgrund der höheren Schichtdicke erwartet. Jedoch erreichte die Probe WDS 2300 lediglich 15 Zyklen bis zur Rissbildung. Erneut kam es zu keiner Oberflächenverdichtung [Abb. 68 b)].



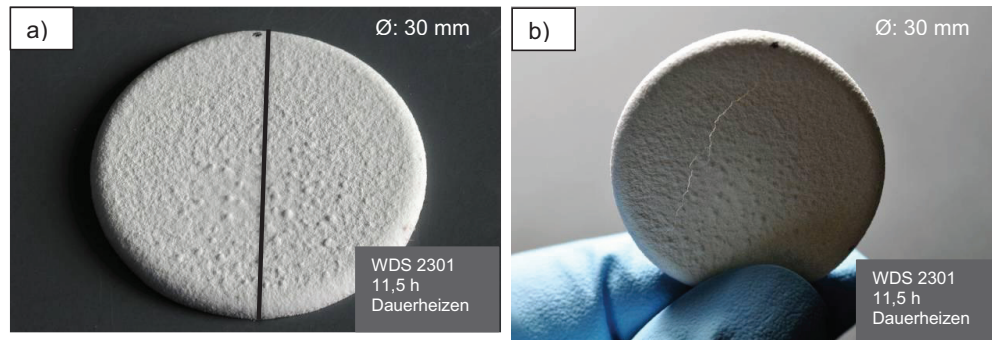
**Abb. 68:** Foto WDS 2300 (1500  $\mu\text{m}$ ) a) Rissbildung nach 15 Zyklen bei  $\sim 1390^\circ\text{C}$  Oberflächentemperatur (in der Photographie nicht zu erkennen), Schnitt für die Materialographie gekennzeichnet. b) Im Querschnitt keine Verdichtung an der Oberfläche erkennbar.

Eine Ursache für die frühe Rissbildung könnte eine Durchbiegung des Probenhalters sein. Durch das regelmäßige Abkühlen und Erhitzen verändert sich der durch die Durchbiegung des Probenhalters auf die freistehende Schicht ausgeübte Spannungszustand. Aufgrund der geringen Schichtdicke und dem fehlenden Substrat kommt es zur Rissbildung. Es wurde daher eine Probe (WDS 2301) ohne Abkühlung bei  $\sim 1390^\circ\text{C}$  für 11,5 h erhitzt. Nach 11,5 h kam es erneut zur Rissbildung [Abb. 69].

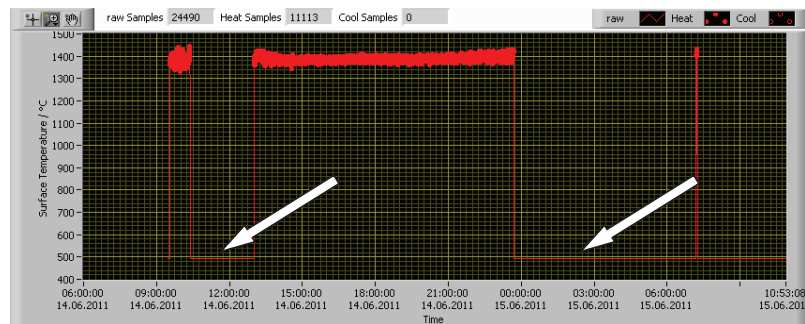
Aufgrund der im Zyklierstand eingestellten Temperaturüberwachung schaltet der Brenner automatisch bei einer Über-/Unterschreitung der eingestellten Temperatur von  $>40\text{-}50^\circ\text{C}$  ab. Die Temperaturüberwachung im Zyklierstand stellt über Nacht oder an Wochenenden sicher, dass die Temperatur nur bis zu einem bestimmten Wert über die gewünschte Temperatur steigt oder fällt. Dieses passierte das erste Mal bereits ca. 50 Minuten nach Anschalten der Probe [Abb. 70]. Daher kam es erneut zur Probenabkühlung. Nach 11,5 h schaltete der Brenner erneut ab [Abb. 70]. Nach dem anschließenden Hochheizen entstand der Riss [Abb. 69].



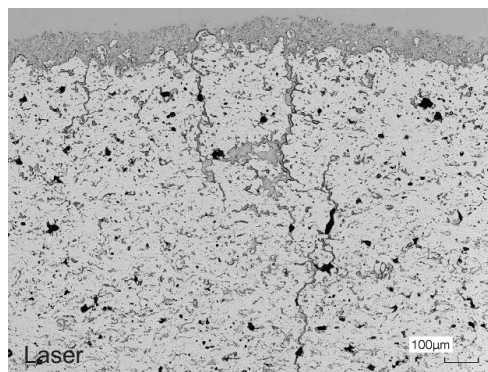
## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung



**Abb. 69:** Fotos WDS 2301 (1500  $\mu\text{m}$ ) nach einer Heizzeit von 11,5 h bei  $\sim 1390^\circ\text{C}$  Oberflächentemperatur a) Schnitt für die Materialographie gekennzeichnet. b) Erneute Rissbildung.



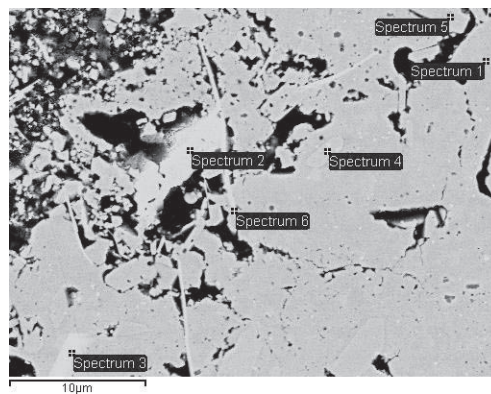
**Abb. 70:** Temperaturprofil der Oberfläche für WDS 2301. Zweimalige Abschaltung des Brenners.



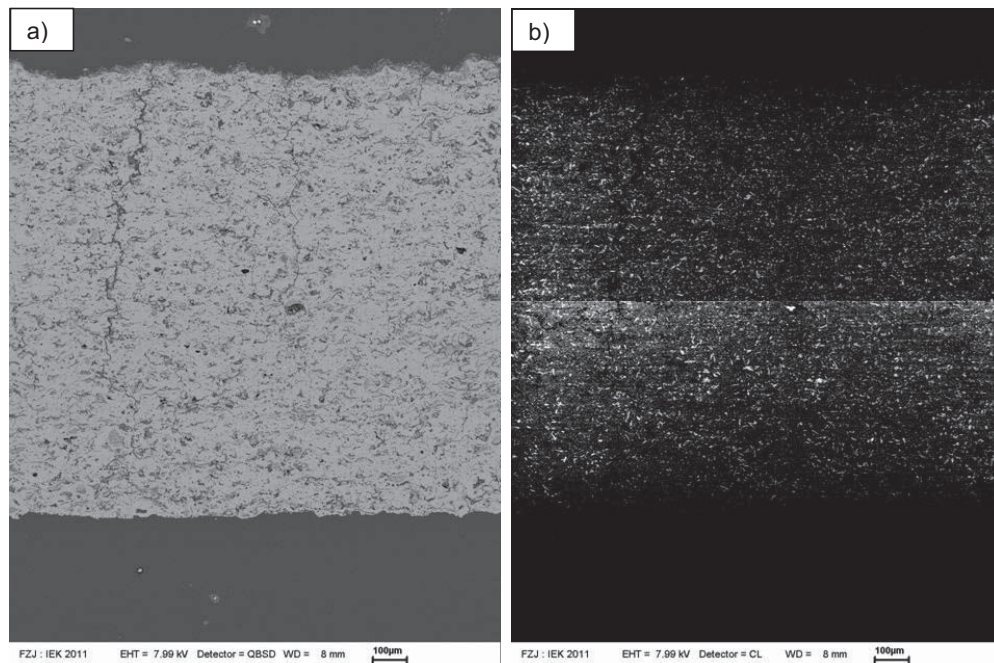
**Abb. 71:** Mikrostruktur WDS 2301, keine Verdichtung an der Oberfläche, allerdings zeigt die Oberfläche leichte Angriffsspuren vom Brenner.

In [Abb. 71] ist erneut keine Verdichtung der Oberfläche festzustellen. Mit 11,5 h ist die Heizzeit allerdings deutlich länger als bei den Proben WDS 2299 (17 Zyklen  $\cdot$  5 min = 85 min) und WDS 2300 (15 Zyklen  $\cdot$  5 min = 75 min). Es bildeten sich die beiden Phasen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  aus [Abb. 72]. Im Gegensatz zu den Thermozyklrierproben mit Substrat zeigt sich keine Zunahme der kathodolumineszierenden Phasen zur Probenoberseite [Abb. 73].

Dies liegt vermutlich am fehlenden Temperaturgradienten (nur 100°C in z-Richtung). Die Temperatur reichte an allen Stellen der Probe zur Ausscheidung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus. Außerdem lag die Temperatur während der Zyklisierung nicht über 1460°C, somit kam es nicht zur Bildung von reinem Mg-Al-Spinell. Im Gegensatz zu den Ofenexperimenten aus Kapitel 7.3 ist die Anzahl der CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kristalle und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Abb. 73] vergleichbar mit der Zyklierprobe WDS 1392 [Abb. 43].



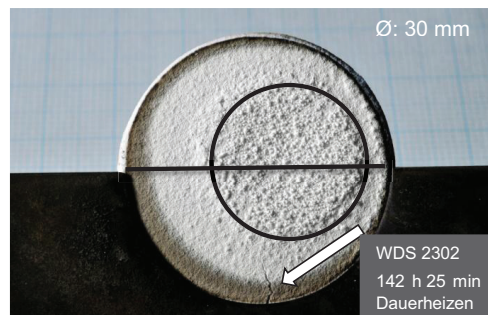
**Abb. 72:** Mikrostruktur WDS 2301. Ausbildung von CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Spektrum 2, 3, 6) und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Spektrum 4, 5). Mg-Al-Spinell (Spektrum 1).



**Abb. 73:** a) Mikrostruktur WDS 2301. b) Es zeigt sich keine Zunahme der kathodolumineszierenden Phasen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Probenoberseite.

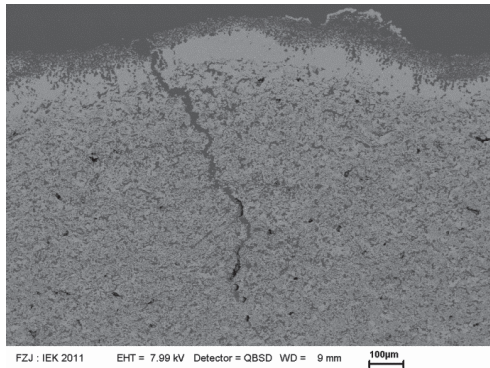
## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

Um die Heizzeit noch weiter zu erhöhen, wurde eine Probe (WDS 2302) ohne Temperaturüberwachung zyklert. Die Probe [Abb. 74] erreichte eine Heizzeit von 142 h und 25 min bis zur Entstehung eines Risses. 142 h und 25 min entsprechen 1709 Zyklen bei einer Heizzeit von 5 Minuten. Außerdem zeigt sich ein aufgerauter Bereich auf der Oberfläche. Der Brenner war während der Zyklisierung auf diesen Bereich ausgerichtet. Es handelt sich erneut um eine Erosion der Probenoberfläche durch den Brenner entsprechend WDS 2301. Die Probe zeigt eine Auswölbung in die dem Brenner abgewandte Seite. Dies ist auf ein Kriechen der Probe, durch den Druck der Brennerflamme und die Druckspannung ausgelöst durch den Probenhalter, zurückzuführen. Der Probenhalter dehnte sich während der Heizphase aus und setzte die sich ebenfalls ausdehnende Keramik unter Druckspannung.



**Abb. 74:** Foto WDS 2302 (1500  $\mu\text{m}$ ) nach 142 h 25 min Dauererhitzung bei  $\sim 1390^\circ\text{C}$  Oberflächentemperatur. Die Probe zeigt einen Riss an der Unterseite und einen rauen Bereich auf der Oberfläche. Schnitt für die Materialographie gekennzeichnet.

In der Abb. 75 zeigt sich eine Verdichtung an der Oberfläche. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass nicht nur durch den Schichtaufbau mit Substrat, sondern auch durch den Probenhalter während der Heizphase Druckspannungen innerhalb der Probe entstehen können, die nach Kapitel 7.5, 7.6 zu Verdichtungen führen. Die rein oberflächliche Verdichtung hängt mit der Temperaturdifferenz über dem Probenquerschnitt zusammen. Nach Abschätzungen beträgt diese mindestens  $100^\circ\text{C}$ . Der unterhalb der dichten Schicht befindliche Schichtteil zeigt eine veränderte Mikrostruktur mit vielen Poren und Rissen. Der der Brennerflamme direkt ausgesetzte zentrale Probenteil dehnte sich während der Heizphase stärker aus als der Probenteil im Randbereich. Während der Heizphase wurden die Spannungen durch ein Kriechen der Keramik abgebaut. Während der Abkühlung zog sich die Keramik im Zentrum stärker zusammen, als der Probenteil am Rand. Somit stand die Keramik im Zentrum unter Zugspannung. Es bildete sich eine veränderte hochporöse Mikrostruktur aus, deren Bildungsmechanismus nicht eindeutig geklärt werden konnte.



**Abb. 75:** WDS 2302 nach 142 h 25 min, an der Oberfläche lässt sich eine Verdichtung der Probe erkennen. Darüber befindet sich der durch den Brenner erodierte Bereich.

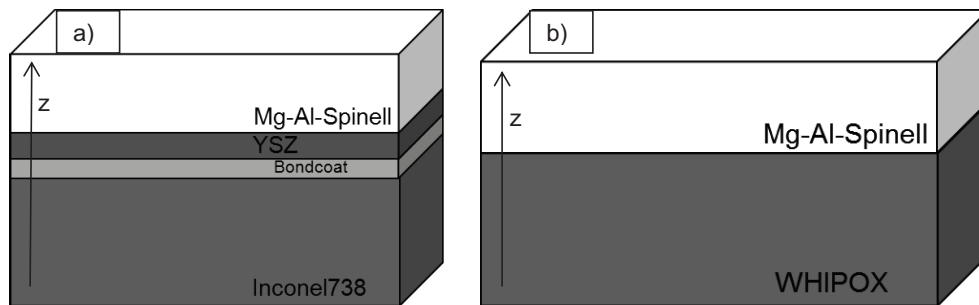


## 7.5 Berechnung der Mismatchspannung im Schichtverbund

Nach Kapitel 3.4 können Druckspannungen an der Oberfläche der Wärmedämmschichten die Verdichtung während der Heizphase der Zyklierung unterstützen.

Um einen Eindruck über die Größenordnung der durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten und den Temperaturgradienten im Zyklierstand (Heizphase) zwischen Keramik und Metalllegierung bzw. Faserverbundwerkstoff verursachten thermischen Mismatchspannung in x/y-Richtung (parallel zu den Schichten) zu erhalten, wurden abschätzende Berechnungen mit MAPLE durchgeführt.

In den folgenden Abbildungen [Abb. 76] ist der Schichtaufbau der beiden Systeme mit WHIPOX bzw. Inconel738-Substrat dargestellt.



**Abb. 76:** Schichtaufbau der Systeme mit a) Inconel738-Substrat, b) WHIPOX-Substrat, z-Richtung jeweils mit Pfeil gekennzeichnet.

In Kapitel 7.5.2 wird zunächst der Spannungszustand ohne Krümmung betrachtet. In Kapitel 7.5.3 wird schließlich die Krümmung in die Spannungsberechnung einbezogen. Im Falle eines freien Systems ohne von außen einwirkende Kräfte wird sich das System maximal krümmen (wie berechnet). Die Proben wurden im vorliegenden Fall in die Zyklievorrichtung eingespannt. Daher liegt der Realfall zwischen der maximalen Krümmung und der Betrachtung ohne Krümmung. Krümmungen bewirken generell einen Spannungsabbau im System. Der spannungsfreie Zustand lag während der Beschichtung vor. Als Beschichtungstemperaturen wurden für die Inconel Beschichtung 280°C und für die WHIPOX Beschichtung 250°C angenommen. Diese entsprechen den Pyrometermessungen während der Beschichtungen. Die in der Heizphase auftretenden Spannungen werden während der Hochtemperaturphase durch ein Kriechen der Keramik abgebaut. Daher werden in Kapitel 7.5.5 und 7.5.6 die Spannungen während der Aufheiz- und Abkühlphase betrachtet. Es soll untersucht werden, welche Spannungen während der Aufheizung und Abkühlung entstehen und ob diese bereits

zur Verdichtung beitragen. Als spannungsfreier Zustand wurde der Zustand im Temperaturgradient während der Heizphase definiert.

Für alle Berechnungen wurde ein ebener, isotroper Spannungszustand mit  $\sigma_x(z) = \sigma_y(z)$  bzw.  $\varepsilon_x(z) = \varepsilon_y(z)$  angenommen, bei dem sich die Schichten in z-Richtung frei ausdehnen können. Es gilt:  $\sigma_z(z) = 0$ .

Im Folgenden sind die in diesem Kapitel verwendeten Abkürzungen aufgeführt:

$\alpha$	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	1/K
$\varepsilon^a$	Thermische Dehnung	[-]
$\varepsilon^e$	Elastische Dehnung	[-]
$\varepsilon_0$	Gesamtdehnung des Systems	[-]
$\kappa$	Krümmung	[1/ $\mu\text{m}$ ]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	[W/(m · K)]
$\nu$	Poisson-Zahl	[-]
$\sigma$	Spannung	[MPa]
$\varphi$	Mittelpunktswinkel	[rad]
$A$	Fläche	[m <sup>2</sup> ]
$b$	Kreisbogen	[ $\mu\text{m}$ ]
$d$	Schichtdicke	[ $\mu\text{m}$ ]
$E$	E-Modul	[GPa]
$L$	Länge	[ $\mu\text{m}$ ]
$L_0$	Ausgangslänge	[ $\mu\text{m}$ ]
$Q$	Wärmestrom	[W]
$R$	Radius	[ $\mu\text{m}$ ]
$T_{\text{Oberfläche}}$	Temperatur auf der Oberfläche der Probe, gemessen mit Pyrometer	[°C]
$T_{\text{Interface, Keramik}}$	Temperatur am Interface zwischen YSZ und Mg-Al-Spinell	[°C]
bzw. $T_{\text{cer}}$		
$T_{\text{Interface, Bondcoat}}$	Temperatur am Interface zwischen Bondcoat und YSZ	[°C]

## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

$T_{Interface, Substrat}$	Temperatur am Interface zwischen Substrat und Bondcoat	[°C]
$T_{Substrat}$	Temperatur im Substrat, gemessen mit Thermoelement	[°C]
$T_{Extern}$	Temperatur auf der Unterseite des Substrates	[°C]
$T_{Beschichtung}$	Temperatur im spannungsfreien Zustand (Beschichtungstemperatur); T=280°C für die Beschichtung auf Inconel738-Substrat bzw. T=250°C für die Beschichtung auf WHIPOX. Unterschied der Temperaturen durch unterschiedliche Spritzbedingungen.	[°C]
$\Delta T(z)$	Temperaturdifferenz zwischen der Temperatur an der Stelle z und der Temperatur im spannungsfreien Zustand.	[°C]
$z$	Schichtdicke	[µm]

Die im Folgenden aufgeführten Materialparameter [Tabellen 14] wurden, da es sich um ein vereinfachtes Modell handelt, als nicht temperatur- und zeitabhängig angenommen.

**Tabellen 14:** Verwendete Parameter Spannungsberechnung.

### Inconel738-Substrat

$\lambda_{Inconel}$ [W/(m·K)]	29
$\alpha_{Inconel}$ [1/K]	$15,8 \cdot 10^{-6}$ [104]
$E_{Inconel}$ [GPa]	191 [104]
$\nu_{Inconel}$	0,3 [104]
Schichtdicke Inconel [µm]	3000

### WHIPOX-Substrat

$\lambda_{WHIPOX}$ [W/(m·K)]	2,7 [105]
$\alpha_{WHIPOX}$ [1/K]	$8,4 \cdot 10^{-6}$ [105]
$E_{WHIPOX}$ [GPa]	200 [105]
$\nu_{WHIPOX}$	0,3
Schichtdicke WHIPOX [µm]	3000

#### Bondcoat

$\lambda_{Bondcoat}$ [W/(m · K)]	29
$\alpha_{Bondcoat}$ [1/K]	$16,8 \cdot 10^{-6}$ [104]
$E_{Bondcoat}$ [GPa]	70 [104]
$\nu_{Bondcoat}$	0,43 [104]
Schichtdicke Bondcoat [μm]	150

#### YSZ

$\lambda_{YSZ}$ [W/(m · K)]	1 [104]
$\alpha_{YSZ}$ [1/K]	$10,0 \cdot 10^{-6}$ [104]
$E_{YSZ}$ [GPa]	20 [104],
$\nu_{YSZ}$	0,33 [104]
Schichtdicke YSZ [μm]	200

Zur E-Modul-Bestimmung an YSZ-Schichten siehe [107].

#### Mg-Al-Spinell

$\lambda_{Mg-Al-Spinell}$ [W/(m · K)]	2,5
$\alpha_{Mg-Al-Spinell}$ [1/K]	$9,0 \cdot 10^{-6}$ (eigene Messung)
$E_{Mg-Al-Spinell}$ [GPa]	20
$\nu_{Mg-Al-Spinell}$	0,33
Schichtdicke Mg-Al-Spinell [μm]	800 bei Inconel Substrat / 600 bei WHIPOX

### 7.5.1 Temperaturfeld

Während der Thermozyklierung wurde die Substrattemperatur mittels eines Thermoelementes und die Oberflächentemperatur mittels Pyrometer gemessen. Für die Spannungsberechnungen wurden folgende Temperaturen verwendet:

Inconel738-Substrat: Heizphase: 930°C Substrat, 1390°C Oberfläche

WHIPOX-Substrat: Heizphase: 1050°C Substrat, 1450°C Oberfläche

Temperaturen-Spannungsberechnung Aufheiz-/Abkühlphase siehe 7.5.5 bzw. 7.5.6.

Zunächst wurden über die Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Materialien im Schichtaufbau die Grenzflächentemperaturen berechnet. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der Temperaturverlauf in den Teilschichten als linear angenommen wird. In der Realität ist der Temperaturverlauf bei Aufheizung und Abkühlung nicht linear.

Für die einzelnen Wärmeströme  $Q$  gilt:

$$Q_{Mg-Al-Spinell} = \lambda_{Spinell} \cdot A \cdot \frac{T_{Oberfläche} - T_{Interface,Keramik}}{d_{Spinell}} \quad (24)$$

$$Q_{YSZ} = \lambda_{YSZ} \cdot A \cdot \frac{T_{Interface,Keramik} - T_{Interface,Bondcoat}}{d_{YSZ}} \quad (25)$$

$$Q_{Bondcoat} = \lambda_{Bondcoat} \cdot A \cdot \frac{T_{Interface,Bondcoat} - T_{Interface,Substrat}}{d_{Bondcoat}} \quad (26)$$

$$Q_{Substrat} = \lambda_{Substrat} \cdot A \cdot \frac{T_{Interface,Bondcoat} - T_{Substrat}}{d_{Bondcoat} + \frac{1}{2} \cdot d_{Substrat}} \quad (27)$$

$$Q_{Extern} = \lambda_{Substrat} \cdot A \cdot \frac{T_{Substrat} - T_{Extern}}{\frac{1}{2} \cdot d_{Substrat}} \quad (28)$$

Zur Berechnung der Interfacetemperaturen wurde von einem stationären Zustand bei Hochtemperatur ausgegangen, in diesem gilt:

$$Q_{Mg-Al-Spinell} = Q_{YSZ} = Q_{Bondcoat} = Q_{Substrat} = Q_{Extern} \quad (29)$$

Über die Interfacetemperaturen lässt sich ein Temperaturprofil über das gesamte Schichtsystem erstellen.

### 7.5.2 Spannungsfeld ohne Krümmung

Zunächst erfolgte die Berechnung für die rein laterale Ausdehnung des Systems. Für die Spannungsverteilung im Schichtsystem muss das Kräftegleichgewicht gelten:

$$\int_0^{z_{Total}} \sigma(z) \cdot dz = 0 \quad (30)$$

Das Momentengleichgewicht gilt nicht, da externe Momente die Krümmung verhindern.

Die Gesamtdehnung des Systems setzt sich aus der elastischen Dehnung  $\varepsilon_x^e$  und der thermischen Dehnung  $\varepsilon_x^a$  zusammen.

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_x^a(z) + \varepsilon_x^e(z) \quad (31)$$

Ausgehend vom Hookeschen-Gesetz  $\sigma = \varepsilon^e \cdot E$  lässt sich die elastische Dehnung über folgende Gleichung bestimmen:

$$\varepsilon_x^e(z) = \frac{1 - \nu_i}{E_i} \cdot \sigma_x(z) \quad (32)$$

Die thermische Dehnung ergibt sich aus:

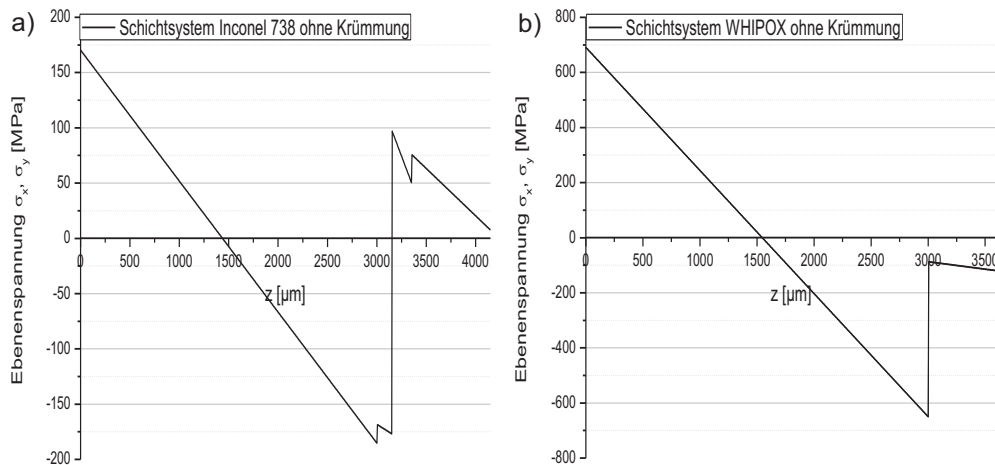
$$\varepsilon_x^a(z) = \alpha(z) \cdot \Delta T(z) \quad (33)$$

Die Bestimmung der Spannungsverteilung im Schichtsystem erfolgt somit über folgende Gleichung:

$$\sigma_x(z) = \frac{((\varepsilon_0) - \varepsilon_x^a(z)) \cdot E_i}{1 - \nu_i} \quad (34)$$

## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

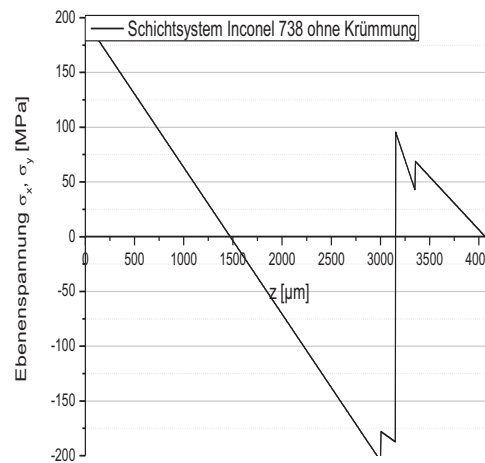
Unter Verwendung der in Tabellen 14 aufgeführten Parameter und des berechneten Temperaturverlaufs ergaben sich für das Schichtsystem mit Inconel738-Substrat bzw. WHIPOX-Substrat folgende Ergebnisse [Abb. 77].



**Abb. 77:** Spannungsverteilung über die Schichtsysteme mit a) Inconel738-Substrat und b) WHIPOX-Substrat unter Berücksichtigung rein lateraler Ausdehnung.

Unter Berücksichtigung der rein lateralen Dehnung aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichten und des Temperaturgradienten befindet sich die Mg-Al-Spinell-Schicht bei Verwendung von WHIPOX als Substratmaterial unter Druck. Bei Anwendung des Inconel738-Substrates befindet sich die Mg-Al-Spinell-Schicht unter Zug. Wird jedoch die Oberflächentemperatur bei Verwendung des Inconel738-Substrates und unter identischer Substrattemperatur leicht erhöht, auf  $\sim 1420^\circ\text{C}$  oder darüber, so steht die Schichtoberseite unter Druck ( $-0,3 \text{ MPa}$ ) [Abb. 78]. Aufgrund der Temperaturschwankungen während der Zyklisierung lagen z. B. für WDS 1392 während der Heizphase Temperaturen von  $1420^\circ\text{C}$  und darüber vor.

Die Probe mit WHIPOX-Substrat erreichte unter Thermozyklisierung eine Lebensdauer von 1515 Zyklen ohne Versagen von der Oberfläche. Während der Zyklisierung entstand eine maximal  $300 \mu\text{m}$  dicke dichte Schicht. In den Zyklisierungsproben mit Inconel738-Substrat entstand ebenfalls eine dichte Schicht an der Oberfläche. Diese erreichte in der Regel jedoch maximal  $100 \mu\text{m}$  bis zum Abplatzen. Somit könnte die Druckspannung eine Ursache für die Verdichtung an der Oberfläche darstellen.



**Abb. 78:** Spannungsverteilung über das Schichtsystem mit Inconel738-Substrat bei Erhöhung der Oberflächentemperatur auf 1450°C bei gleichbleibender Substrattemperatur (930°C) unter Berücksichtigung rein lateraler Ausdehnung. -11 MPa Druckspannung an der Mg-Al-Spinell Oberseite. Zur besseren Darstellung wurde nicht der Fall bei 1420°C gewählt.



### 7.5.3 Spannungsfeld mit Krümmung

Alle bisher getroffenen Annahmen beruhen auf der rein lateralen Ausdehnung aufgrund des Temperaturgradienten und der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Im Realfall wird sich allerdings aufgrund der unterschiedlichen Dehnungen der einzelnen Schichten im Schichtverbund eine Krümmung einstellen [82]. Die Krümmung bewirkt einen Spannungsabbau im System.

Zur Berechnung der Dehnung aus der Krümmung  $\kappa$  wird zunächst ein Kreisausschnitt betrachtet [Abb. 79]. Die Krümmung  $\kappa$  hängt über  $1/R$  mit dem Kreisradius zusammen.

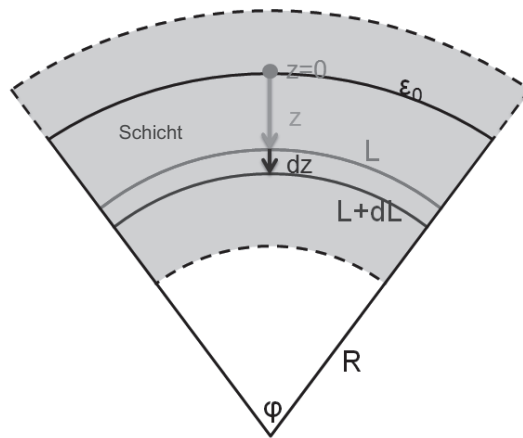


Abb. 79: Kreisausschnitt.

Die Dehnung ist definiert als die relative Längenänderung eines Körpers.

$$\varepsilon = \frac{dL}{L} \quad (35)$$

Die Bestimmung von  $dL$  bzw.  $L$  erfolgt über die allgemeine Gleichung für den Kreisbogen. Diese lautet:

$$\varphi = \frac{b(L)}{R} \quad (36)$$

Aus [Abb. 79] ergibt sich somit:

$$L = (R - z) \cdot \varphi \quad (37)$$

$$dL = -dz \cdot \varphi \quad (38)$$

Für die Dehnung ergibt sich nach Einsetzen von Formel 37 und Formel 38 in Formel 35:

$$d\varepsilon = \frac{dL}{L} = -\frac{dz}{R-z} \quad (39)$$

Durch Integration der Dehnung ergibt sich:

$$\int_0^z d\varepsilon = -\int_0^z \frac{dz}{R-z} \quad (40)$$

$$\varepsilon(z) - \varepsilon_0 = [\ln(R-z) - \ln(R)] \quad (41)$$

$$\varepsilon(z) - \varepsilon_0 = \ln\left(\frac{R-z}{R}\right) \quad (42)$$

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_0 + \ln\left(1 - \frac{z}{R}\right) \quad (43)$$

Die Krümmung  $\kappa$  ist definiert als  $1/R$ , daher ergibt sich aus Formel 43:

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_0 + \ln(1 - \kappa \cdot z) \quad (44)$$

$\ln(1 - \kappa \cdot z)$  lässt sich als Taylor-Reihe um  $x=0$  entwickeln. Es gilt:

$$\ln(1-x) = -\sum_{v=1}^{\infty} \frac{x^v}{v} = -x - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 \dots \quad (45)$$

Für hinreichend kleine  $x$  ( $\kappa \cdot z$ ), im vorliegenden Fall  $\kappa \cdot z \ll 1$ , gilt somit:  $\ln(1-x) \approx -x$ .

Die Dehnung setzt sich in der vorliegenden Betrachtung aus der freien thermischen Ausdehnung ( $\varepsilon_x^a(z)$ ) und aus der physikalischen Bindung zwischen den Schichten bedingten elastischen Verformung ( $\varepsilon_x^e(z)$ ) zusammen. Ohne Berücksichtigung der elastischen Verformung wären alle Schichten in sich spannungsfrei.

## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

---

Es gilt somit:

$$\varepsilon_0 - \kappa \cdot z = \varepsilon_x^a(z) + \varepsilon_x^e(z) \quad (46)$$

Die elastische Dehnung lässt sich aus der Spannungskomponente, dem E-Modul und der Poissonzahl bestimmen:

$$\varepsilon_x^e(z) = \frac{1 - \nu_i}{E_i} \cdot \sigma_x(z) \quad (47)$$

Unter Berücksichtigung von  $\varepsilon_x^a(z) = \alpha(z) \cdot \Delta T(z)$ , Formel 46 und Formel 47 ergibt sich für die thermische Dehnung:

$$\alpha(z) \cdot \Delta T(z) = \varepsilon_0 - \kappa \cdot z - \frac{1 - \nu_i}{E_i} \cdot \sigma_x(z) \quad (48)$$

Nach Umformung von Formel 48 nach  $\sigma$  ergibt sich:

$$\sigma_x(z) = \frac{E_i}{1 - \nu_i} \cdot (\varepsilon_0 - \kappa \cdot z - \alpha(z) \cdot \Delta T(z)) \quad (49)$$

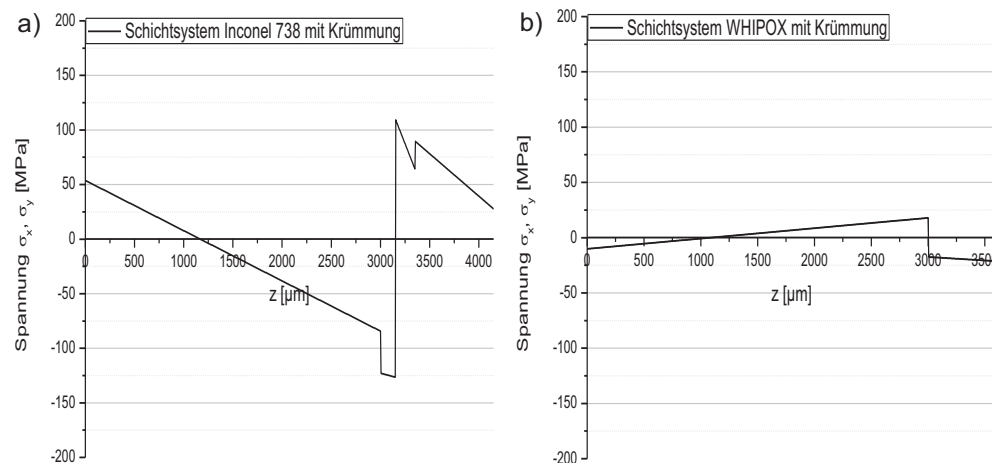
Für die Spannungsverteilung über die Dicke des Schichtverbundes muss das Kräfte- und Momentengleichgewicht gelten.

$$\int_0^{z^{Total}} \sigma(z) \cdot dz = 0 \quad (50)$$

$$\int_0^{z^{Total}} \sigma(z) \cdot z \cdot dz = 0 \quad (51)$$

Die beiden Unbekannten  $\kappa$  und  $\varepsilon_0$  aus Formel 49 lassen sich unter Berücksichtigung von Formel 50 und Formel 51 bestimmen.

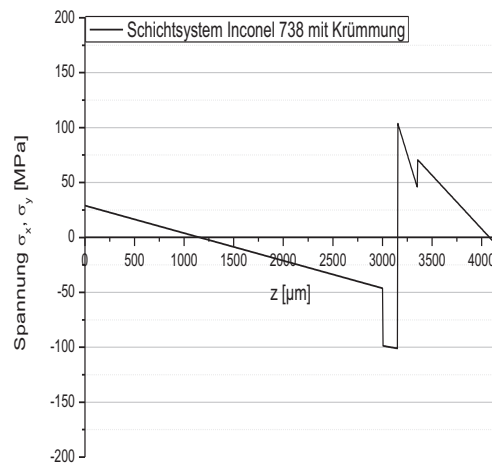
Unter Verwendung der in Tabellen 14 aufgeführten Parameter und unter Berücksichtigung der Temperaturverteilungen ergaben sich für die beiden Schichtsysteme mit Inconel738-Substrat bzw. WHIPOX-Substrat folgende Ergebnisse [Abb. 80]. Die Krümmung  $\kappa$  beträgt beim Inconel738-Substrat  $-0,27 \text{ m}^{-1}$  (Krümmungsradius 3,7 m) und beim WHIPOX-Substrat  $1,6 \text{ m}^{-1}$  (Krümmungsradius 0,63 m).



**Abb. 80:** Spannungsverteilung über die Schichtsysteme mit a) Inconel738-Substrat und b) WHIPOX-Substrat unter Berücksichtigung der Krümmung.

Die Mg-Al-Spinell-Schicht befindet sich bei Verwendung von WHIPOX als Substratmaterial auch unter Berücksichtigung der Krümmung unter Druck. Bei Anwendung des Inconel738-Substrates befindet sich die Mg-Al-Spinell-Schicht erneut unter Zug. Wird jedoch die Oberflächentemperatur bei Verwendung des Inconel738-Substrates erhöht und die Substrattemperatur gesenkt, so steht die Schichtoberseite unter Druck [Abb. 81]. Dies gilt z. B. für  $1460^\circ\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $860^\circ\text{C}$  Substrattemperatur ( $-6,9 \text{ MPa}$  an der Oberfläche). Unter Betrachtung der Temperaturschwankungen während der Zyklierung ist dies eine mögliche Temperaturverteilung. Für WDS 1392 ergab sich während der Heizphase der Zyklierung z. B. eine maximale Temperaturschwankung von  $1200 - 1500^\circ\text{C}$  für die Oberflächentemperatur und  $800 - 1000^\circ\text{C}$  für die Substrattemperatur. Bei diesen Temperaturwerten handelt es sich um einzelne Ausreißer. Im Vergleich zu den Ergebnissen ohne Krümmung wäre bei konstanter Substrattemperatur von z. B.  $930^\circ\text{C}$  eine Oberflächentemperatur von  $\sim 1550^\circ\text{C}$  notwendig, um Druckspannung an der Schichtoberseite der Mg-Al-Spinell-Schicht zu erzeugen. Diese Temperatur liegt außerhalb der für die Oberfläche gemessenen Temperaturen.

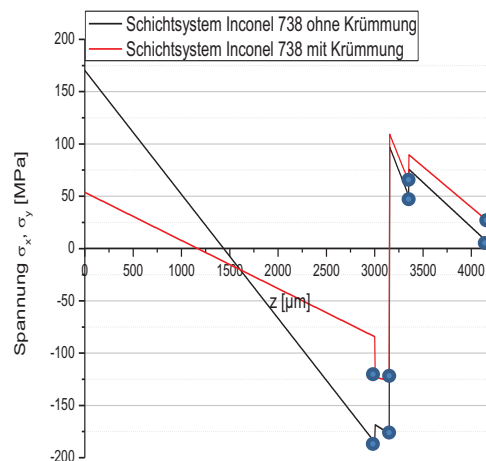
## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung



**Abb. 81:** Spannungsverteilung über das Schichtsystem mit Inconel738-Substrat bei Erhöhung der Oberflächentemperatur auf 1460°C und Absenkung der Substrattemperatur auf 860°C unter Berücksichtigung der Krümmung. Druckspannung: -6.9 MPa an der Oberfläche.

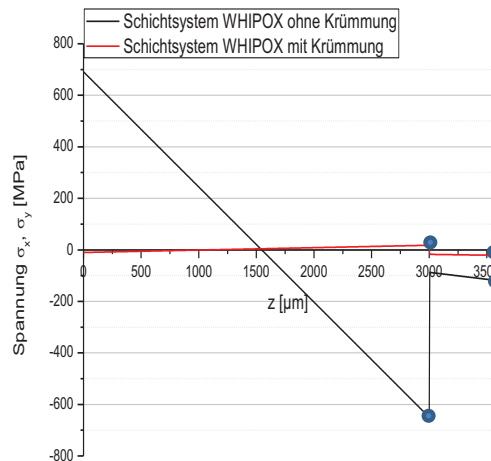
Zur besseren Verdeutlichung und zum Vergleich der Spannungsberechnungen mit und ohne Krümmung wurden die Ergebnisse im Folgenden noch einmal bei gleichem Maßstab [Abb. 82], [Abb. 83] gegenübergestellt.

Für das Inconel-System [Abb. 82] herrschen an der Oberseite (jeweils mit blauem Punkt gekennzeichnet) des Substrates mit Krümmung -84 MPa statt -185 MPa (Änderung 101 MPa), an der Oberseite des Bondcoats -126 MPa statt -177 MPa (Änderung 51 MPa), an der Oberseite der YSZ-Schicht 64 MPa statt 51 MPa (Änderung 13 MPa) und an der Oberseite der Spinell-Schicht 28 MPa statt 8 MPa (Änderung 20 MPa).



**Abb. 82:** Gegenüberstellung der Ergebnisse der Spannungsberechnungen (ohne Krümmung, unter Berücksichtigung der Krümmung) bei Verwendung des Inconel738-Substrates.

Für das WHIPOX-System [Abb. 83] herrschen an der Oberseite (jeweils mit Punkt gekennzeichnet) des Substrates mit Krümmung 18 MPa statt -650 MPa (Änderung 668 MPa) und an der Oberseite der Spinell-Schicht -21 MPa statt -120 MPa (Änderung 99 MPa).



**Abb. 83:** Gegenüberstellung der Ergebnisse der Spannungsberechnungen (ohne Krümmung, unter Berücksichtigung der Krümmung) bei Verwendung des WHIPOX-Substrates.

Wie bereits in der Einleitung zu Kapitel 7.5 erwähnt, wird sich ein System ohne von außen einwirkende Kräfte maximal krümmen (wie berechnet). Im vorliegenden Fall wurden die Zyklierproben in die Zykliervorrichtung eingespannt. Dabei wird die Krümmung zum Teil unterdrückt. Daher liegt der Realfall zwischen der maximalen Krümmung und der Betrachtung ohne Krümmung. Aus den beiden Abbildungen [Abb. 82], [Abb. 83] lässt sich erkennen, dass durch die Krümmung Spannungen im System abgebaut werden. Im Falle des WHIPOX-Substrates werden die Spannungen im System fast vollständig abgebaut. Im Falle des Inconel-Substrates ist dies aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Keramikschicht nicht möglich. Wie groß der Anteil der Spannungen ist, die durch die Einspannung abgebaut werden, lässt sich nicht eindeutig bestimmen und ist von der Art der Einspannung der Probe in den Probenhalter abhängig.

Jedoch lässt sich festhalten, dass für WHIPOX eine Zugfestigkeit zwischen 55 und 120 MPa in der Literatur angegeben wird [106]. Dieser Wert liegt deutlich unter der an der Unterseite des WHIPOX-Materials ohne Berücksichtigung der Krümmung berechneten Spannung. Vermutlich kam es daher zu einer deutlichen Krümmung des WHIPOX-Substrates während der Zyklierung, da deutliche Schäden an der Unterseite des WHIPOX-Substrates nicht beobachtet werden konnten. Wie in Kapitel 7.4.1 erwähnt, lief das WHIPOX-Substrat am Rand spitz zu. Dies steht im Gegensatz zu den Inconel738-Substraten, die mit einer Nut zur Einspannung versehen waren. Daher wurde der Probenhalter entsprechend modifiziert. Es ist

davon auszugehen, dass dem WHIPOX-Substrat während der Zyklierung ein größerer Spielraum zur Krümmung zur Verfügung stand.

### **7.5.4 Einfluss der Materialparameter auf die Spannungsverteilung**

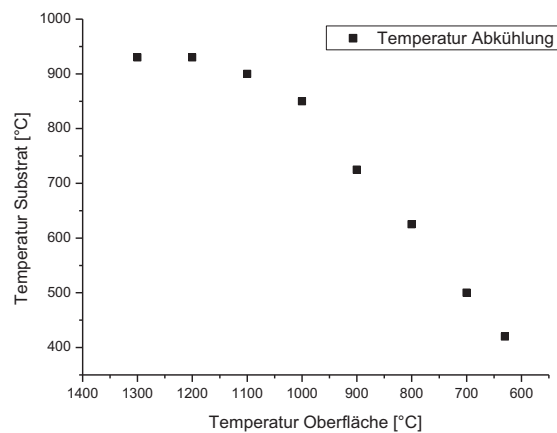
Die für die Spannungsberechnung verwendeten Materialparameter in Tabellen 14 wurden als nicht temperatur- und zeitabhängig angenommen. Durch die Sinterung der Keramikschichten während der Zyklierung kommt es jedoch zu einer Zunahme der Wärmeleitfähigkeit und des E-Moduls. Mit dem verwendeten Modell lässt sich eine gleichzeitige Änderung beider Parameter nur bedingt durchführen. Es kann außerdem keine Änderung der Parameter im Gradienten betrachtet werden. Es soll jedoch im Folgenden ein Einblick in die Auswirkungen der E-Modul-Änderung der Mg-Al-Spinell-Schicht auf den Spannungszustand gegeben werden. Zusätzlich werden die benötigten Temperaturen für den Druckspannungszustand an der Oberfläche angegeben. Dazu wurde der E-Modul der Mg-Al-Spinell-Schicht schrittweise von 20 GPa auf 50 GPa erhöht. Es zeigt sich, dass ohne Betrachtung der Krümmung die bei 930°C Substrattemperatur für den Druckspannungszustand benötigte Oberflächentemperatur mit steigendem E-Modul bei niedrigerer Temperatur erreicht wird. Unter Verwendung von 20 GPa liegt die Oberflächentemperatur bei 1419°C und bei 50 GPa bei 1414°C. Identisches Verhalten gilt unter Einbeziehung der Krümmung. Somit werden mit Sinterung während der Zyklierung vermehrt Druckspannungen an der Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Schicht erzeugt.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die in Kapitel 7.5 aufgeführten Erkenntnisse nahelegen, dass die Druckspannungen für die Verdichtung der Mg-Al-Spinell-Schicht an der Oberseite der Thermozyklrierproben ursächlich sind. Eine weitere Bestätigung liefern die in Kapitel 7.6 vorstellten Experimente in einer Heißpresse.

### 7.5.5 Spannungsberechnung während der Abkühlung

Die in der Heizphase auftretenden Spannungen werden während der Hochtemperaturphase durch ein Kriechen der Keramik abgebaut. Da es sich bei dem verwendeten Modell um ein vereinfachtes Modell handelt, wurde das gesamte System in der Hochtemperaturphase als spannungsfrei angenommen. Bei dieser Betrachtung handelt es sich um einen Grenzfall, da die Relaxation erst im Laufe der Zyklierung stattfindet.

Ausgehend von den Berechnungen in diesem Kapitel lassen sich die Spannungen in den einzelnen Schichtbereichen während der Abkühlung berechnen. Dazu wird statt der Beschichtungstemperatur der Temperaturgradient während der Hochtemperaturphase als spannungsfreier Zustand angenommen. Im Folgenden [Tabelle 15] sind die entstehenden Spannungen während der Abkühlung in einem Zyklus der Probe WDS 1392 (Inconel738-Substrat) dargestellt. Die Temperaturen wurden aus der Temperatúrauswertung mit TZstatistics entnommen [Abb. 84]. Dieses Programm zeichnet die Temperaturen für Oberfläche (Pyrometer) und Substrat (Thermoelement) während der Zyklierung auf. Die Abkühlung von WDS 1392 wurde durch geringere Gasflüsse erreicht. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Substrates (Inconel738:  $29 \text{ J}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ) blieb die Substrattemperatur zunächst nahezu konstant, während die Oberfläche bereits um  $200^\circ\text{C}$  abgekühlt war.



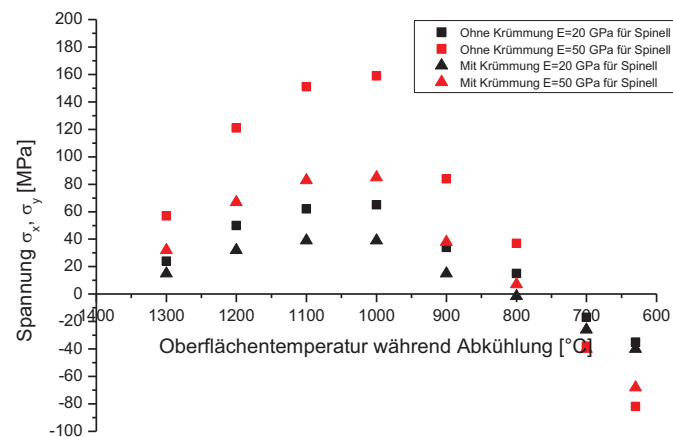
**Abb. 84:** Temperaturen für Oberfläche und Substrat während der Abkühlung.

Als Parameter wurden die Werte aus Tabellen 14 verwendet. Auch an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich die Parameter durch die Sinterung während der Zyklierung ändern. Daher werden in Tabelle 15 auch die Werte für ein E-Modul von 50 GPa für Mg-Al-Spinell angegeben. Während der Abkühlung steht die Mg-Al-Spinell-Schichtoberfläche zunächst unter Zugspannung und bei Erreichen der Kühltemperatur bzw. bei vollständiger Abkühlung auf Raumtemperatur schließlich unter Druckspannung [Abb. 85].



**Tabelle 15:** Spannungen während der Abkühlung von WDS 1392, spannungsfreier Zustand bei Hochtemperatur. Verwendung zwei verschiedener E-Modul Werte für Mg-Al-Spinell.

Temperatur Oberfläche [°C]	Temperatur Substrat [°C]	Spannungen an der Oberfläche ohne Krümmung [MPa]		Spannungen an der Oberfläche mit Krümmung [MPa]	
		20 GPa	50 GPa	20 GPa	50 GPa
1300	930	24	57	15	32
1200	930	50	121	32	67
1100	900	62	151	39	83
1000	850	65	159	39	85
900	725	34	84	15	38
800	625	15	37	-1,5	7
700	500	-17	-38	-26	-40
630	420	-35	-82	-40	-68
77 (Temperatur im Zyklierstand)	77 (Temperatur im Zyklierstand)	-47	-111	-60	-98



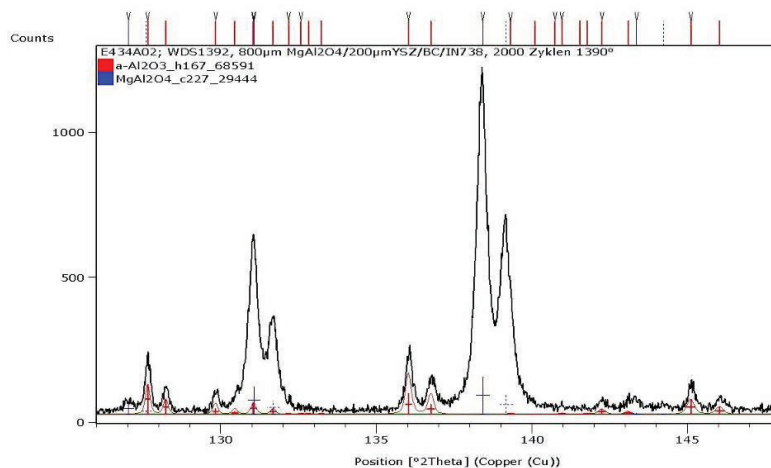
**Abb. 85:** Spannungen während der Abkühlung von WDS 1392, spannungsfreier Zustand bei Hochtemperatur. In rot Spannung unter Verwendung von 50 GPa als E-Modul für Mg-Al-Spinell.

Um diese Theorie zu überprüfen, wurde als weiterer Untersuchungsaspekt an der Oberfläche von WDS 1392 eine röntgenographische Bestimmung der Resteigenspannung nach Thermozyklisierung durchgeführt.

Die Durchführung erfolgte am IEK-2. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt analog [108]. Als Beispiel für eine röntgenographische Eigenspannungsmessung an plasmagespritzten Wärmedämmschichten aus Zirkonoxid vor und nach thermischer und mechanischer Beanspruchung siehe [109].

Um die Bedingungen für die röntgenographische Dehnungsmessung mit dem Ziel der Berechnung der mittleren Resteigenspannung in der thermozyklierten Mg-Al-Spinell-Schicht festlegen zu können, wurde ein Beugungsdiagramm von der thermozyklierten Probe WDS 1392 bis in den Hochwinkelbereich gemessen. Die folgende Abbildung [Abb. 86] zeigt einen Ausschnitt aus dem Beugungsdiagramm zwischen  $126^\circ$  und  $148^\circ$  in  $2\theta$ .

In diesem Bereich muss ein überlagerungsfreier  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Reflex mit ausreichender Intensität gefunden werden, der für die Dehnungsmessung an der zugehörigen Netzebenenschar geeignet ist. Grundsätzlich geeignet sind die Reflexe (448) bei  $138,4^\circ$  und (139) bei  $131,0^\circ$ . Der Reflex (448) scheint geeigneter, da er überlagerungsfrei ist und etwa die doppelte Intensität des Reflexes (139) zeigt. Die Messung der Dehnung an der Netzebenenschar (448) erfolgte unter Annahme eines ebenen elastischen Spannungszustandes nach dem  $\sin^2\psi$ -Verfahren ( $\psi$ -Geometrie),  $\sin^2\psi = -0,6$ – $0,6$  (Schrittlänge 0,1), in den Richtungen  $\varphi = 0^\circ$ ,  $\varphi = 45^\circ$  und  $\varphi = 90^\circ$ .



**Abb. 86:** Beugungsdiagramm der thermozyklierten  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Schicht im Winkelfenster  $126$ – $148^\circ$  in  $2\theta$  mit Reflexmarkierungen für  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (blau) und  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rot).

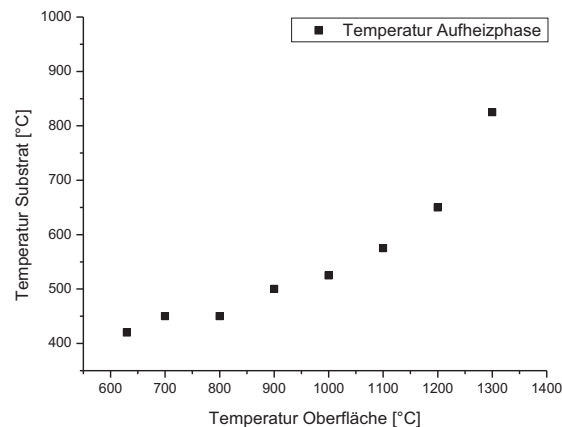
Für die Umrechnung der Eigendehnungen in Resteigenspannungen wird das Hookesche-Gesetz verwendet. Allerdings liegen keine experimentellen Daten für das Elastizitätsmodul und das Poisson-Verhältnis an Spritzschichten für die vermessene Netzebenenschar vor. In der Literatur [110] liegen Steifigkeitswerte aus Messungen an Einkristallen vor.

Für die Resteigenspannungen in der  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Schicht ergab sich eine Druckeigenspannung von  $-90 \pm 10$  MPa nach der Thermozyklierung. Es handelt sich vermutlich um eine thermische Mismatchspannung, aufgrund der letzten Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur. Nach Berechnung der thermischen Mismatchspannung mit den in Kapitel 7.5.2 bzw. 7.5.3

vorgestellten Formeln und spannungsfreiem Zustand bei Hochtemperatur beträgt diese nach Abkühlung der gesamten Probe auf 25°C ohne Krümmung -58 MPa [E-Modul 50 GPa: -135 MPa] und unter Berücksichtigung der Krümmung -69 MPa [E-Modul 50 GPa: -114 MPa].

### 7.5.6 Spannungsberechnung während der Aufheizphase

Analog zu den Berechnungen in Kapitel 7.5.5 wurden in diesem Kapitel die Spannungen während der Aufheizphase berechnet [Tabelle 16]. Die Temperaturen wurden erneut aus der Temperatúrauswertung mit TZstatistics an einem Zyklus von WDS 1392 entnommen [Abb. 87]. Im Vergleich zu [Abb. 84] lässt sich erkennen, dass die Substrattemperatur während der Aufheizphase erst mit zunehmender Heizzeit und steigender Oberflächentemperatur zunimmt. Dies hängt mit der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Mg-Al-Spinell-Schicht (2,5 J/(m·K)) und YSZ-Schicht (1 J/(m·K)) zusammen.

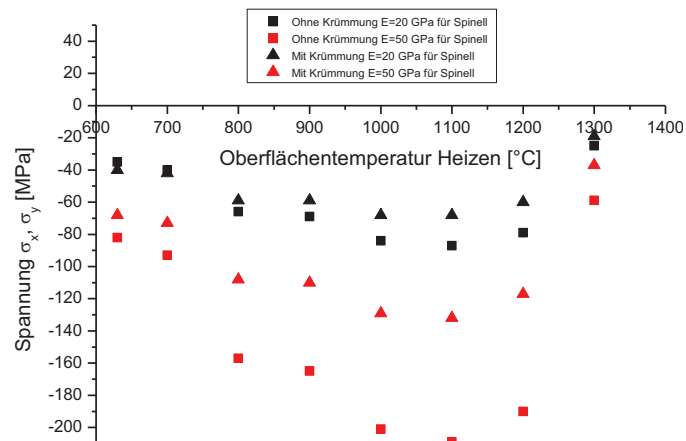


**Abb. 87:** Temperaturen für Oberfläche und Substrat während der Aufheizphase.

Während des Aufheizprozesses steht die Mg-Al-Spinell-Schichtoberfläche fast bis zum Erreichen der gewünschten Heiztemperatur unter Druckspannung [Abb. 88]. Die Auswirkungen der Druckspannung auf die Verdichtung bei niedrigeren Temperaturen (1300°C) sind in 7.6 erläutert.

**Tabelle 16:** Spannungen während dem Aufheizen von WDS 1392, spannungsfreier Zustand bei Hochtemperatur. Verwendung zwei verschiedener E-Modul Werte für Mg-Al-Spinell.

Temperatur Oberfläche [°C]	Temperatur Substrat [°C]	Spannungen an der Oberfläche ohne Krümmung [MPa]		Spannungen an der Oberfläche mit Krümmung [MPa]	
		20 GPa	50 GPa	20 GPa	50 GPa
630	420	-35	-82	-40	-68
700	450	-40	-93	-42	-73
800	450	-66	-157	-59	-108
900	500	-69	-165	-59	-110
1000	525	-84	-201	-68	-129
1100	575	-87	-209	-68	-132
1200	650	-79	-190	-60	-117
1300	825	-25	-59	-19	-37

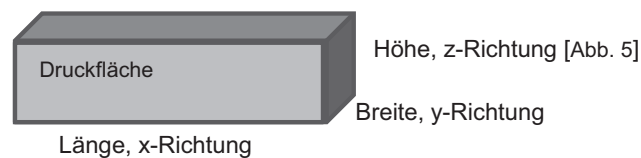


**Abb. 88:** Spannungen während dem Aufheizen von WDS 1392, spannungsfreier Zustand bei Hochtemperatur. In rot Spannung unter Verwendung von 50 GPa als E-Modul für Mg-Al-Spinell.

### 7.6 Ofenauslagerung in der Heißpresse

Wie in Kapitel 7.5 gezeigt, bilden sich durch den Temperaturgradienten während der Zyklisierung und dem Schichtaufbau mit Materialien unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten Druckspannungen an der Oberseite der Zyklierprobe aus. Diese werden als Ursache für die Verdichtung während der Zyklisierung betrachtet. Zur Überprüfung dieser Theorie wurden ~5000 µm dicke freistehende Mg-Al-Spinell-Schichten aus AMO 281 I in einer Heißpresse mit Graphitofen ausgelagert.

Aufgrund der Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schichtmaterialien (Substrat / Wärmedämmschicht) wird der Druck in den Thermozyklrierproben nach Kapitel 7.5 gleichermaßen in x- und y-Richtung aufgebaut. Da sich der Druck in einer Heißpresse nur uniaxial aufbringen lässt, wurde aus Stabilitätsgründen die y-Richtung als Belastungsrichtung ausgewählt [Abb. 89].



**Abb. 89:** Skizze zur Probenanordnung Heipressversuche.

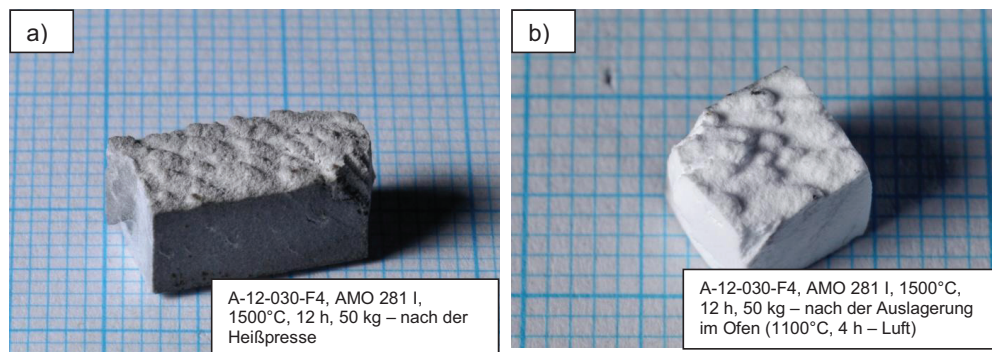
Die Auslagerung erfolgte bei 1400°C (Temperatur entsprechend der Oberflächentemperatur bei Zyklisierung) und 1500°C (Temperatur oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur (1460°C (bei vorliegender Pulverzusammensetzung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reichen Pulvers) – Phasendiagramm [Abb. 7], Kapitel 2) von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Mg-Al-Spinell zu reinem Mg-Al-Spinell). Die Temperatur von 1500°C wurde gewählt, da die dichte Schicht der Zyklierproben nach Kapitel 6 aus Mg-Al-Spinell und einzelnen CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nadeln besteht und keine α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Plättchen aufweist. Trotz der eingestellten Oberflächentemperatur im Zyklierstand von ~1390°C wurden möglicherweise lokal durch Temperaturschwankungen, auch unter Berücksichtigung von Kapitel 4.3 (Emissivitäten), Temperaturen über 1460°C erreicht. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrugen jeweils 5 K/min. Die minimal mögliche Last an der zur Verfügung stehenden Heißpresse betrug 50 kg. Es wurden zwei Versuche mit 50 kg Last bei 1400°C bzw. 1500°C und 12 h Haltezeit sowie ein Versuch mit 50 kg Last bei 1500°C für 48 h durchgeführt. 50 kg Last entsprechen bei der verwendeten Probengeometrie ca. 4,7 MPa. Im Rahmen der Berechnungen in Kapitel 7.5 wurden im Falle des WHIPOX-Substrates 21 MPa bzw. ohne Krümmung 120 MPa Druck aufgebaut (1450°C Oberflächentemperatur, 1050°C Substrattemperatur). Als weiterer Versuch wurde daher die Last bei 1500°C und 12 h Haltezeit auf 250 kg und 500 kg erhöht. 500 kg entsprechen bezogen auf die vorliegende Probengeometrie ca. 44 MPa und 250 kg ca. 24 MPa [Tabelle 17]. Die Hauptlast wurde bei diesen beiden Proben

erst bei Erreichen der Haltezeit aufgebracht. Während der Heizphase wurde die Last kontinuierlich von 50 kg auf 250 kg bzw. 500 kg gesteigert.

**Tabelle 17:** An der Heißpresse durchgeführte Experimente.

Proben- kürzel	Probengröße vor Auslagerung Länge · Breite · Höhe [mm]	Probengröße nach Auslagerung Länge · Breite · Höhe [mm]	Temperatur [°C]	Zeitdauer [h]	Last [kg]	Theoretischer Druck entspre- chend Proben- größe vor der Auslagerung [MPa]
a)	17,7 · 6,9 · 5,8	18,8 · 5,4 · 6,4	1500°C	48 h	50 kg	~4,78 MPa
b)	17,9 · 8,2 · 5,9	18,6 · 6,4 · 6,4	1500°C	12 h	50 kg	~4,64 MPa
c)	18,5 · 9,6 · 6	Abb. 91 a)	1500°C	12 h	500 kg	~44,19 MPa
d)	17,8 · 7,8 · 5,9	18,0 · 6,9 · 6,3	1400°C	12 h	50 kg	~4,67 MPa
e)	18,0 · 8,2 · 5,7	Abb. 91 b)	1500°C	12 h	250 kg	~23,9 MPa

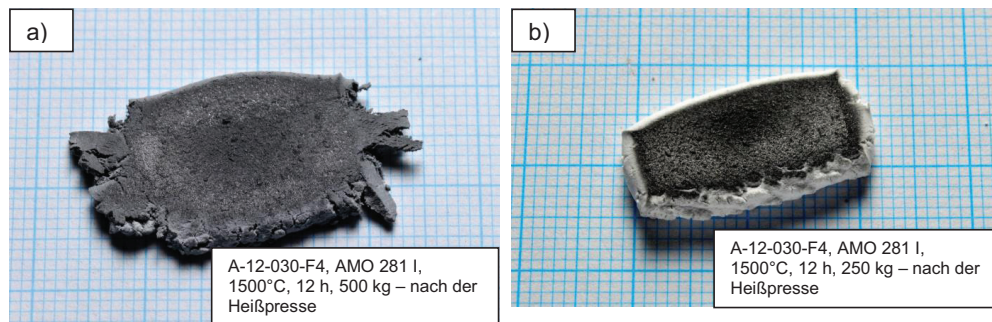
Aufgrund des Graphitofens und der Auslagerung der Proben zwischen zwei Graphitzylindern kam es zur Verfärbung der Proben. Der für die schwärzliche Verfärbung verantwortliche Graphit kann durch eine Wärmebehandlung bei 1100°C für 4 h unter Luft ausgeglüht werden [Abb. 90].



**Abb. 90:** a) Mg-Al-Spinell nach Auslagerung in der Heißpresse. b) Nach Auslagerung im Ofen unter Luft bei 1100°C für 4 h. Probengröße in b) nach teilweiser Einbettung.

Die Richtung der aufgebrachten Kraft bedingte eine Änderung der Probengeometrie während der Auslagerung. 50 kg Last verursachten in y-Richtung eine Lngenabnahme von ca. 22 % [Tabelle 17]. In x- und z-Richtung kam es zu einer, in Korrelation mit der Zeitdauer der Auslagerung stehenden, Längenzunahme. Die Belastung mit 500 kg Last, sowie die Belastung mit 250 kg führten zu einem starken Kriechen der Proben [Abb. 91].

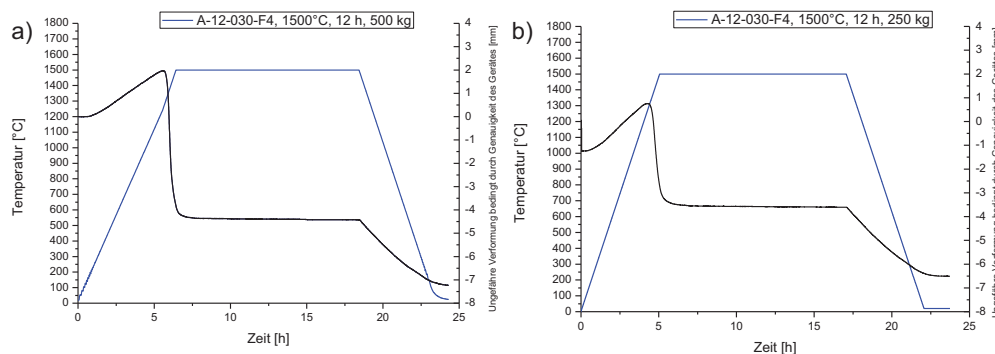
## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung



**Abb. 91:** Mg-Al-Spinell nach Auslagerung in der Heißpresse bei 1500°C für 12 h unter a) 500 kg Last, spontanes Kriechen bei ca. 1270°C. b) 250 kg Last, spontanes Kriechen bei ca. 1300°C.

Das Kriechen der Proben bei 250 kg und 500 kg Last während der Haltezeit setzte spontan bei ca. 1300°C bzw. ca. 1270°C ein [Abb. 92]. Die Längenänderung wurde über einen Weg-aufnehmer erfasst. Bei diesen Temperaturen wurden 223 kg bzw. 430 kg aufgebracht. Dies entspricht einer Belastung von 21,3 MPa bzw. 38,0 MPa, bezogen auf die Probengröße vor Auslagerung. Bei Erreichen der Zieltemperatur von 1500°C waren die Proben bereits fast vollständig zusammen gepresst. Unter Berücksichtigung von 500 kg Last bezogen auf die Oberfläche nach Kriechen der Probe [Abb. 91] ergibt sich eine Belastung von ~13 MPa während der Haltezeit. Für 250 kg Last bezogen auf die Oberfläche nach Kriechen der Probe ergibt sich eine Belastung von ~14 MPa.

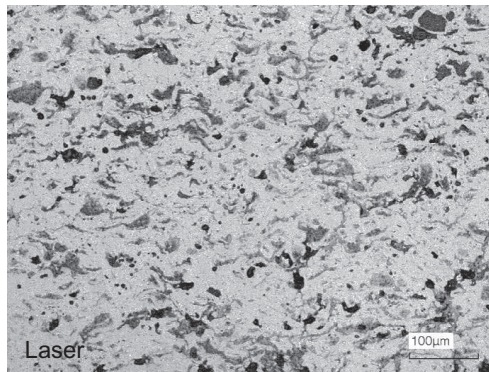
In Kapitel 7.5.6 wurden die Spannungen während der Heizphase analog zu Kapitel 7.5.5 berechnet. Bei 1300°C Oberflächentemperatur (spontanes Kriechen bei 250 kg Last im Heipressversuch) und 825°C Substrattemperatur wirken je nach Parameter und Krümmung zwischen 19 und 59 MPa Druckspannung an der Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Schicht. Somit kann angenommen werden, dass bereits während dem Aufheizprozess erste Kriechprozesse stattfinden, die zur Verdichtung beitragen.



**Abb. 92:** Verformungsdiagramme der Proben nach Belastung mit a) 500 kg und b) 250 kg bei 1500°C für 12 h – spontanes Fließen bei a) 1270°C bzw. b) 1300°C.



An jeweils 10 lasermikroskopischen Bildern wurde die Porosität der Proben mittels Bildanalyse (Software: analySIS Pro) vor der Auslagerung [Abb. 93] und im Vergleich nach der Auslagerung [Abb. 94] bestimmt. Zusätzlich wurden, abgesehen von den vollständig verdichteten Proben, Quecksilberporositätsmessungen durchgeführt. Die Quecksilberporosimetrie liefert die offene Porosität, wohingegen durch die Bildanalyse die offene + geschlossene Porosität bestimmt wird. Die Werte der Quecksilberporosimetrie sind im Folgenden jeweils in Klammern angegeben. Vor der Auslagerung lag die Porosität bei ~20 % (20 %). Dass es sich bei der Quecksilberporosimetrie- und bei der Bildanalyse um identische Werte handelt, ist eher untypisch. Bei der Quecksilberporosimetrie werden im Gegensatz zur Bildanalyse auch kleinere Poren erfasst, daher liegen die Werte für die Quecksilberporosimetrie in der Regel höher (siehe restliche Messungen). Bei der Bildanalyse an der as-sprayed Probe wurden vermutlich auch die unaufgeschmolzenen Bereiche als Poren erfasst. Nach der Auslagerung in der Heißpresse bei 50 kg für 12 h bei 1500°C lag die Porosität bei ~7 % (14 %) und nach 48 h bei nur ~4 % (10 %). Im Vergleich lag diese bei 50 kg für 12 h bei 1400°C im Gegensatz zu 1500°C bei ~8 % (16 %). Eine Temperaturerhöhung um 100°C hat somit wenig Einfluss auf die Porosität. Die Auslagerungen bei 1500°C für 12 h unter 500 kg und 250 kg Last verursachten eine vollständige Verdichtung (Porosität 0 %) [Abb. 95]. Für eine vollständige Verdichtung reichen somit bereits <24 MPa (Druck bei Belastung mit 250 kg) aus.

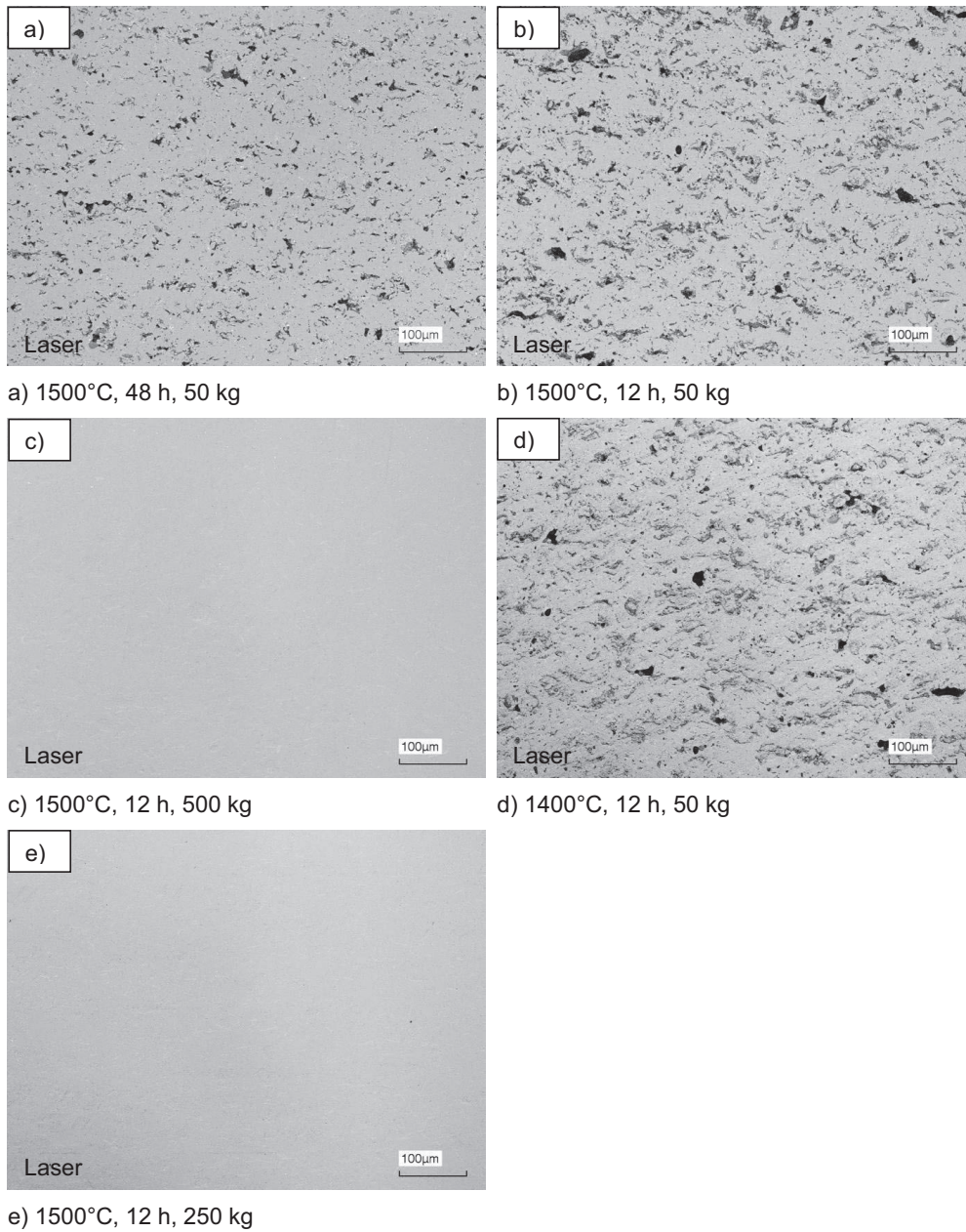


**Abb. 93:** A-12-030-F4, AMO 281 I as-sprayed (vor der Auslagerung).

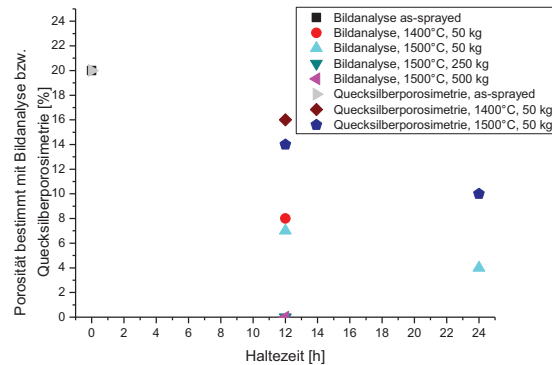


## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

---

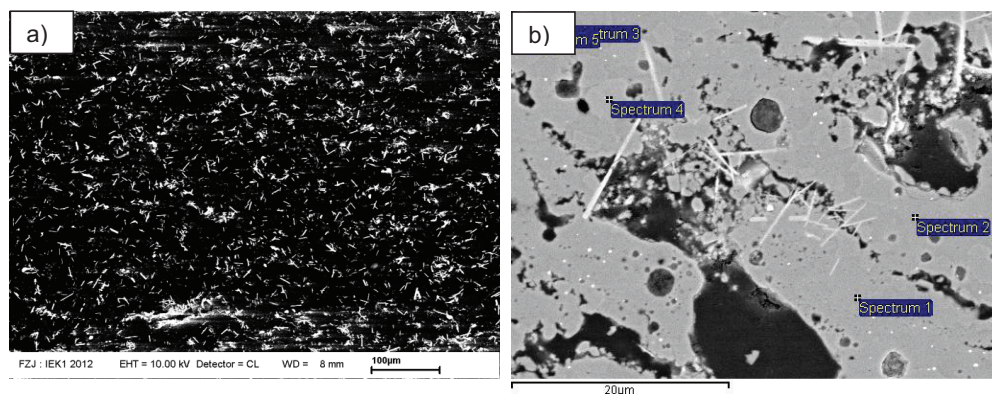


**Abb. 94:** A-12-030-F4, AMO 281 I nach der Auslagerung in der Heißpresse.



**Abb. 95:** Vergleich der Porosität bestimmt mit Bildanalyse bzw. Quecksilberporosimetrie.

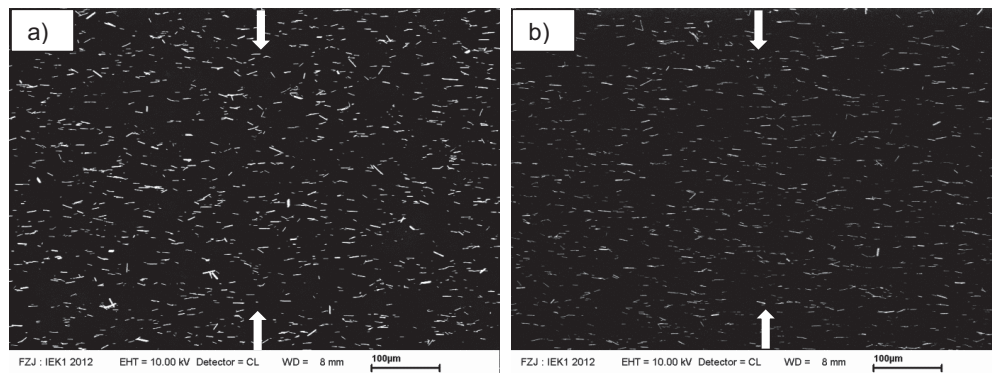
Nach dem Heipressversuch bei 1400°C konnten die drei Phasen Mg-Al-Spinell,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachgewiesen werden. Der Heipressversuch bei 1500°C, somit oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur von Mg-Al-Spinell und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Mg-Al-Spinell, führte nur zur Ausscheidung von CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nadeln. Aufgrund des fehlenden Temperaturgradienten ließ sich kein Gradient in der Ausscheidung feststellen. Im Gegensatz zu einer Ofenauslagerung ohne einwirkenden Druck (Kapitel 7.3) bildeten sich eine große Anzahl CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nadeln ähnlich dem Anteil in Thermozyklertproben aus [Abb. 96]. Ergänzend zu den Ergebnissen aus 7.4 lässt sich somit feststellen, dass sowohl die  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Plättchen, als auch die CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nadeln bevorzugt unter Druckspannung entstehen. Dabei scheint es gleichgültig zu sein, ob die Druckspannung durch Temperaturgradienten, durch Werkstoffverbunde mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten oder durch äußere Einwirkung z. B. durch den Probenhalter wie in 7.4.2 ausgelöst wird. Eine notwendige Voraussetzung ist jedoch, dass die Temperatur für die Ausscheidung ausreicht.



**Abb. 96:** a) Mikrostruktur einer Probe nach Heipressversuch bei 1400°C für 12 h mit ~5 MPa Druck. b) Es bildeten sich  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Plättchen und CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nadeln aus. Spektrum 1, 2 – Mg-Al-Spinell, Spektrum 3, 4 –  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Spektrum 5 – CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

Eine weitere Besonderheit weisen die Proben bei 1500°C unter 250 kg und 500 kg Last auf. Bei diesen kam es zur Ausscheidung der  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nadeln in Vorzugsorientierung [Abb. 97]. Die Vorzugsorientierung ist bei der Probe unter 500 kg Last stärker ausgeprägt. Dies konnte in den vorgestellten Thermozyklrierproben nicht beobachtet werden. Eine Ursache könnte in dem bei Thermozyklrierproben aufgetragenen biaxialen Druck liegen, im Gegensatz zu den Heipresseexperimenten, in denen der Druck uniaxial aufgebracht wird. Die Orientierung hängt mit der zum Kristallwachstum benötigten Energie zusammen. Da die zum Wachstum benötigte Energie in Druckrichtung größer ist, erfolgt das Kristallwachstum senkrecht zur aufgetragenen Last.



**Abb. 97:** Mikrostruktur nach Heipressversuch bei 1500°C für 12 h mit a) 250 kg und b) 500 kg Last. Die  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle sind in Vorzugsorientierung kristallisiert. Die Druckeinwirkung erfolgte senkrecht (siehe Pfeile).

In Ofenversuchen ohne Druckeinwirkung konnte keine Verdichtung beobachtet werden. 250 kg Last bzw. 500 kg Last bewirkten hingegen eine vollständige Verdichtung durch Kriechen der Mg-Al-Spinell-Schicht. Dies bestätigt die Druckspannung als Ursache für die Verdichtung während der Zyklrierung.

## 7.7 Schallemissionsprüfung zur Bestimmung des Versagenszeitpunktes

In den Kapiteln 7.5 und 7.6 wurde eine Theorie über die Verdichtung an der Oberfläche der Thermozyklertproben vorgestellt. Dabei wurden die Spannungen im Schichtsystem abgeschätzt. In diesem Kapitel soll eine genauere Vorstellung des zeitlichen Ablaufs des Versagens mit Hilfe der Schallemissionsprüfung erhalten werden.

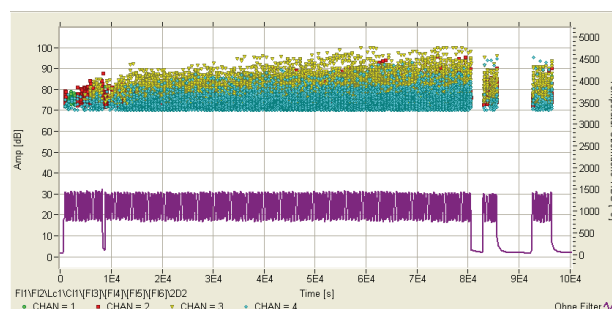
Die Probe WDS 1502 wurde mit dem Doppelschichtsystem aus YSZ und AMO 281 I beschichtet. Die Zyklisierung erfolgte analog WDS 1392 (2000 Zyklen) und WDS 1653 (1379 Zyklen) während der Heizphase bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 930^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur und während der Kühlphase bei  $\sim 630^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 420^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur (Zykluszeit: Heizen / Kühlen: 5/5 min). Die Positionen der Schalleiter lassen sich aus Abb. 98 entnehmen. Als Schallgeschwindigkeit wurde ein Wert von 2000 m/s verwendet.

Die Probe erreichte eine Lebensdauer von 2253 Zyklen. Dabei handelt es sich um ein sehr gutes Ergebnis. Es zeigt sich das typische Versagen mit Abplatzung von der Probenoberseite [Abb. 98].



**Abb. 98:** WDS 1502 nach 2253 Zyklen. Die ungefähren Positionen der vier Schallaufnehmer sind mit blauen Punkten gekennzeichnet. Es zeigt sich die typische Schädigung mit Abplatzung der Mg-Al-Spinell-Schicht von der Probenoberseite.

Während der Zyklisierung ließ sich eine Zunahme der Signalamplituden feststellen [Abb. 99].

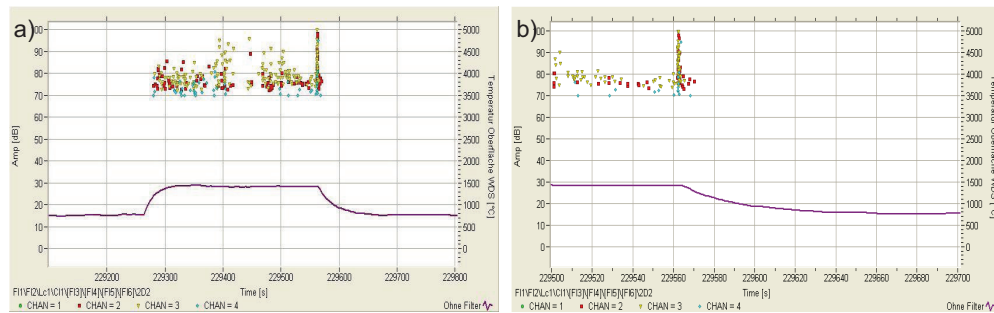


**Abb. 99:** WDS 1502 von Zyklus 0 bis Zyklus 730. Zeitabhängige Darstellung der Amplitude der einzelnen akustischen Signale für eine im Probenhalter fixierte Probe bei gegebener Oberflächentemperatur. Es ließ sich eine Zunahme der Signale während der Zyklisierung feststellen.



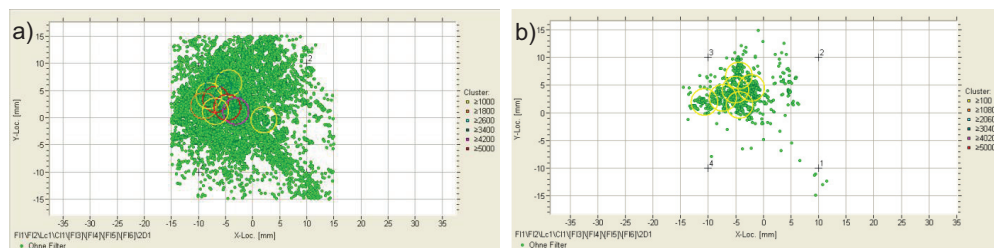
## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

Die Signale traten in der Hochtemperaturphase und gehäuft zu Beginn der Abkühlung auf [Abb. 100]. Bei der Interpretation der Abbildung ist zu berücksichtigen, dass die Temperatur mit einer Verzögerungszeit von ca. 3 Sekunden aufgezeichnet wurde. Daher trat die Signalanhäufung tatsächlich zu Beginn der Abkühlung auf.



**Abb. 100:** WDS 1502. Zeitabhängige Darstellung der Amplitude während eines Zyklus. a) Es ließen sich im gesamten Hochtemperaturbereich Signale feststellen. b) Zu einer Signalanhäufung kam es zu Beginn der Abkühlung. Grundsätzlich ist zu berücksichtigen, dass die Temperatur mit einer Verzögerungszeit von ca. 3 Sekunden aufgezeichnet wurde.

Die im Folgenden aufgeführte Auswertung über den Lokalisierungsprozessor [Abb. 101] bezieht sich auf den Zeitraum zwischen Zyklus 1187 und 1634, kann aber analog auf die anderen Zyklen übertragen werden. Die Zyklenauswahl wurde getroffen, da zu diesem Zeitpunkt augenscheinlich erste größere Beschädigungen an der Oberfläche der Zyklierprobe vorlagen.



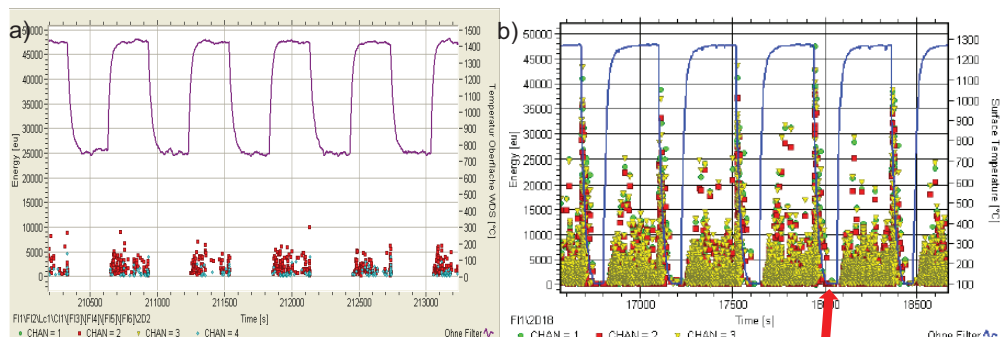
**Abb. 101:** Über den Lokalisierungsprozessor zwischen Zyklus 1187 und 1634 ermittelte Positionen der Signale bei Filterung der Signale nach Amplitude a)  $\geq 70$  dB bzw. b)  $\geq 83$  dB. Zur besseren Verdeutlichung der Anzahl der Signale sind Clusterkreise eingezeichnet.

In Abb. 101 a) sind alle Signale mit einer Amplitude zwischen 70 dB und 105 dB dargestellt. Oberhalb 105 dB lagen keine Signale vor. Mit Hilfe der Clusterbildung lässt sich erkennen, an welcher Position auf der Zyklierprobe viele Ereignisse auftraten. Über einen Vergleich der [Abb. 98] mit der [Abb. 101] lässt sich feststellen, dass im Bereich der stärksten Beschädigung viele Signale auftraten. Über eine Filterung der Signalamplitude nach 83 bis 105 dB lässt sich erkennen, dass im Bereich der Schädigung Signale mit höherer Amplitude auftra-

ten Abb. 101 b). Der Clusterprozess wurde entsprechend angepasst, da für  $\geq 1000$  nicht genügend Signale vorhanden waren.

In Mack et al. [111] wurde ebenfalls während einer Thermozyklierung eine Schallemissionsprüfung durchgeführt. Die Probe [Abb. 102 b)] zeigt im Vergleich zu WDS 1502 [Abb. 102 a)] neben akustischen Signalen in der Hochtemperaturphase auch akustische Signale in der Tieftemperaturphase (siehe roter Pfeil), welche auf das Versagen der Probe am Bondcoat zurückgeführt werden. Die Beobachtung von akustischen Signalen während des Kühlens, welche auf das Versagen in der Probe zurückgeführt wurden, werden auch in [112], [113], [114] dargestellt. Die Signale in der Hochtemperaturphase werden in [111] auf die Fixierung der Probe im Probenhalter zurückgeführt.

Bezüglich WDS 1502 lässt sich somit für die Hochtemperaturphase feststellen, dass es nicht möglich ist, die Signale ausgelöst durch die Fixierung im Probenhalter von den Signalen des Versagens / der Rissbildung zu unterscheiden. Die Anhäufung der Signale zu Beginn der Abkühlung gibt allerdings einen Hinweis auf ein mögliches Versagen bei beginnender Abkühlung. An dieser Stelle ist anzumerken, dass es auch während der Hochtemperaturphase durch die stetig wechselnde Position der Brennerflamme zu kurzzeitigen Abkühlungen kommen kann.



**Abb. 102:** a) Zeitabhängige Darstellung der Amplitude, b) Energie [111] (die Energieskala in a) wurde zum Vergleich zu b) gewählt) der einzelnen akustischen Signale für eine im Probenhalter fixierte Probe bei gegebener Oberflächentemperatur. Es ließen sich im gesamten Hochtemperaturbereich Signale feststellen. Außerdem kam es zu einer Signalanhäufung zu Beginn der Abkühlung.

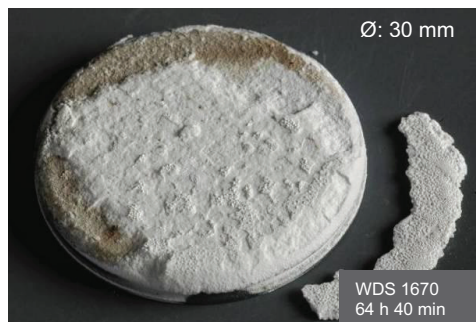
Zur Überprüfung der Theorie des Versagens in der Hochtemperaturphase bzw. zu Beginn der Abkühlung wurde WDS 1670 auf die Beständigkeit unter einer ständigen Erhitzung durch den Brenner bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  getestet [Tabelle 18]. Bei der Interpretation ist zu berücksichtigen, dass auch während der Heizphase kurzzeitig lokale Abkühlungen durch die Fluktuation der Brennerflamme auftreten. Der Brenner wurde im Gegensatz zu einer gewöhnlichen Zyklie-

## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

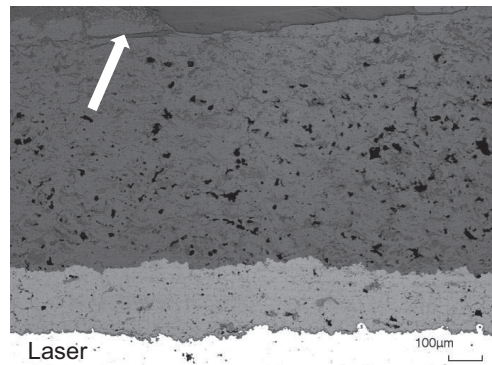
wurde zu dem Zeitpunkt festgestellt, an dem es nicht mehr möglich war, durch entsprechende Gasflüsse den gewünschten Temperaturgradienten ( $\sim 1390^{\circ}\text{C}/\sim 930^{\circ}\text{C}$ ) aufrecht zu erhalten. Die Probe WDS 1670 erreichte bis zu diesem Zeitpunkt 64 h und 40 min und zeigte das typische Versagen mit Verdichtung und Abplatzung von der Probenoberseite [Abb. 103], [Abb. 104]. 64 h und 40 min entsprechen unter den Zyklierbedingungen mit 5 Minuten Heizen pro Zyklus ca. 776 Zyklen. Vergleichbare Proben (WDS 1392, WDS 1653) hielten unter den genannten Zyklierbedingungen (5 Minuten Heizen / 5 Minuten Kühlen) 2000 bzw. 1379 Zyklen. Demnach führt eine dauerhafte Erhitzung der Probenoberfläche zu einem schnelleren Versagen. Das verstärkte Versagen am Probenrand wurde vermutlich durch den Probenhalter ausgelöst. Die Ergebnisse der Dauererhitzung von WDS 1670 korrelieren mit den Ergebnissen der Schallemissionsmessung an WDS 1502. Demnach kommt es während der Hochtemperaturphase zum Versagen der Mg-Al-Spinell-Schicht. Das zyklische Heizen und Kühlen scheint somit keinen signifikanten Einfluss auf das Versagen auszuüben. Entscheidend sind die während der Hochtemperaturphase bzw. nach Kapitel 7.5.6 und 7.6 die kurz vor Erreichen der Heiztemperatur während der Aufheizung durch den thermischen Gradienten ausgelösten Spannungen. Zu berücksichtigen sind die kurzzeitigen Abkühlungen durch Fluktuation der Brennerflamme.

**Tabelle 18:** Thermozyklierbedingungen WDS 1670.

WDS No.	Zykliertemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Zyklierzeit [min]	Zyklen- anzahl
	Heizen Oberfläche / Heizen Substrat		
1670	$\sim 1390/\sim 930$	64 h 40 min	-



**Abb. 103:** WDS 1670 nach Dauererhitzung für 64 h 40 min bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur. Eine dauerhafte Erhitzung der Probenoberfläche durch den Brenner führt zu einem schnelleren Versagen der Mg-Al-Spinell-Schicht.



**Abb. 104:** Mikrostruktur der Probe WDS 1670. Typische Verdichtung der Mg-Al-Spinell-Schicht an der Probenoberseite (siehe Pfeil).

## 7.8 Abschätzung und Beurteilung der Energiefreisetzungsraten

Zu Beginn dieses Kapitels wird eine kurze Einführung in bereits im Laufe der Arbeit erhaltene Erkenntnisse gegeben, die Grundlage der Betrachtungen in diesem Kapitel darstellen.

Nach Kapitel 7.5 bilden sich an der Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Schicht Druckspannungen aus, die nach Kapitel 7.6 zur Verdichtung führen. Aufgrund der Fluktuation der Brennerflamme und der sich dadurch ständig ändernden Temperaturbedingungen, befinden sich bei Verwendung des Inconel738-Substrates wechselnde Schichtbereiche unter Druck- bzw. Zugspannung. Es bildet sich daher keine homogene dichte Schicht, wie im Falle des WHIPOX-Substrates, aus. Während der Zyklisierung kommt es im Falle des Inconel738-Substrates zu einer Rissbildung unterhalb der dichten Schicht und schließlich zur Abplatzung (siehe Kapitel 6). Im Falle des WHIPOX-Substrates kommt es zu keiner Rissbildung unterhalb der dichten Schicht (siehe Kapitel 7.4.1). Kapitel 7.7 gibt einen Hinweis darauf, dass es bei Verwendung des Inconel738-Substrates, zu Beginn der Abkühlung, zu Abplatzungen der Mg-Al-Spinell-Schicht an der Oberfläche kommt. Außerdem zu berücksichtigen sind hierbei die kurzfristigen lokalen Abkühlungen aufgrund der Fluktuation der Brennerflamme.

Risse wachsen, wenn die Energiefreisetzungsrate  $G(t)$  in der Schicht einen kritischen Wert übersteigt [104]. Die Grundlagen der Energiefreisetzungsrate  $G(t)$  liegen in der linear-elastischen Bruchmechanik. Von Irwin wurde ein energetisches Bruchkriterium formuliert. In dem Modell wird die elastisch gespeicherte Energie betrachtet, welche für eine infinitesimale Rissverlängerung zur Schaffung einer neuen Bruchoberfläche benötigt wird [115]. Das Kriterium für das kritische Risswachstum lautet:  $G \geq G_{kritisch}$  [104].



## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

---

Bei einem ebenen Spannungszustand lässt sich die in der intakten Schicht bei homogener Zugbelastung gespeicherte Energie  $U$  mit folgender Formel angeben [116]. Der Formel liegt ein zweidimensionaler Spannungszustand zu Grunde.

$$U_1 = \frac{(1 - \nu(z)) \cdot \sigma(z)^2}{E(z)} \quad (52)$$

$U$ : Elastisch gespeicherte Energie [J]

Nach der Rissausbreitung ergibt sich die elastisch gespeicherte Energie zu [116].

$$U_2 = \frac{(1 - \nu(z))^2 \cdot \sigma(z)^2}{2E(z)} \quad (53)$$

Voraussetzung für die Formel ist, dass die Schicht dünn im Vergleich zum Substrat ist. Der zu Grunde liegende Spannungszustand ist eindimensional. Durch die Rissausbreitung bauen sich die Spannungen in einer Dimension ab.

Die Bestimmung der Energiefreisetzungsrates erfolgte nach [116]:

$$G = \frac{\Delta U}{\Delta A} = \frac{d_{Mg-Al-Spinell}}{d_{Mg-Al-Spinell} - d_{DichteSchicht}} \int \left( \frac{1 - \nu(z)^2}{2} \cdot \frac{\sigma(z)^2}{E(z)} \right) dz \quad (54)$$

$\nu$  : Poisson-Zahl [-]

$\sigma$  : Spannung [MPa]

$A$ : Bruchoberfläche [m<sup>2</sup>]

$G$ : Energiefreisetzungsrates [J/m<sup>2</sup>]

$E$ : E-Modul des Materials [GPa]

Formel 54 gilt für Zug- und hohe Druckspannungen, obwohl es sich dabei um einen anderen Mechanismus handelt. Bei niedrigen Druckspannungen kann die Energiefreisetzungsrates auch höher sein.

Es wurden die Energiefreisetzungsrates für das Inconel738- und das WHIPOX-System während der Abkühlung berechnet. Für die Berechnungen wurden folgende Abkühltemperaturen für das Inconel738 bzw. WHIPOX-Substrat verwendet [Tabelle 19]. Die Temperaturen wur-

den analog 7.5.5 und 7.5.6 aus der Temperaturswertung mit TZstatistics entnommen. Standardmäßig erfolgte die Abkühlung bei Proben mit Inconel738-Substrat auf  $T_{\text{Oberfläche}}: \sim 630^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{Substrat}}: \sim 420^{\circ}\text{C}$ . Die Probe mit WHIPOX-Substrat wurde hingegen auf Raumtemperatur (Temperatur im Zyklierstand) abgekühlt.

Für die Berechnungen der Spannung wurde analog zu Kapitel 7.5.5 das komplette System während der Hochtemperaturphase als spannungsfrei angenommen.

Für den spannungsfreien Zustand wurden analog 7.5.5 und 7.5.6 folgende Temperaturen verwendet:

Inconel738-Substrat:  $930^{\circ}\text{C}$  Substrat,  $1390^{\circ}\text{C}$  Oberfläche

WHIPOX-Substrat:  $1050^{\circ}\text{C}$  Substrat,  $1450^{\circ}\text{C}$  Oberfläche

**Tabelle 19:** Temperaturen während der Abkühlung: Inconel738-Substrat, WHIPOX-Substrat

Temperatur Oberfläche Mg-Al-Spinell Inconel738-System [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Temperatur im Substrat Inconel738-System [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Temperatur Oberfläche Mg-Al-Spinell WHIPOX-System [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Temperatur im Substrat WHIPOX-System [ $^{\circ}\text{C}$ ]
1300	930	1400	1050
1200	930	1300	1050
1100	900	1200	1050
1000	850	1100	1050
900	725	1000	1000
800	625	900	950
700	500	800	850
630	420	700	775
-	-	600	650
-	-	500	550
-	-	400	425
-	-	300	325
-	-	200	225
100 (zum Vergleich)	100 (zum Vergleich)	100	100

Im Gegensatz zu Kapitel 7.5.2 (Ebenenspannung), Kapitel 7.5.3 (Krümmung) und Kapitel 7.5.5 (Spannungsberechnung während der Abkühlung) erfolgten die Spannungsberechnungen unter Berücksichtigung der dichten Schicht. Es wurden die Energiefreisetzungsraten bei unterschiedlichen Dicken der dichten Schicht bestimmt. Der E-Modul für die dichte Schicht liegt nach Indentor-Messungen bei 107 GPa. Die Messung erfolgte am IEK-2 (Forschungs-

## 7 Ansätze zur Klärung der oberflächennahen Schädigung

zentrum Jülich) mit einer Haltezeit von 20 s bei  $F_{\max}$  von 2000 mN. Alle weiteren Parameter siehe Tabellen 14, Kapitel 7.5.

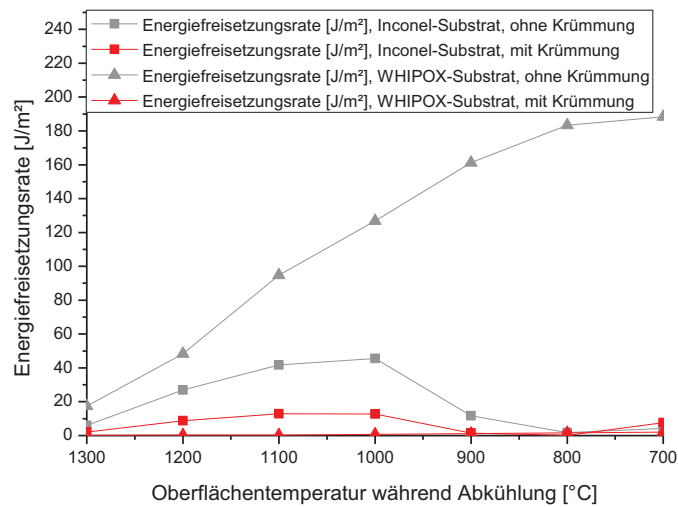
Im Anhang 11.4 sind die Spannungen mit und ohne Berücksichtigung der Krümmung bei unterschiedlichen Dicken der dichten Schicht aufgetragen. Es wird jeweils die Spannung an der Ober- und Unterseite der dichten Mg-Al-Spinell-Schicht angegeben. Bei Verwendung des Inconel738-Substrates kommt es während der Abkühlung zu einer Spannungsumkehr von Zug- zu Druckspannung. Beim WHIPOX-Substrat tritt diese Spannungsumkehr nicht auf.

Des Weiteren sind die Energiefreisetzungsrate für die beiden Systeme mit Inconel738- bzw. WHIPOX-Substrat dargestellt. Für das Inconel738-System betrug die maximal beobachtete Dicke der dichten Schicht 100  $\mu\text{m}$ . Daher sind in Tabelle 20 und Abb. 105 die Energiefreisetzungsrate für das Inconel738-System und das WHIPOX-System unter Berücksichtigung einer 100  $\mu\text{m}$  dichten Schicht dargestellt. Ohne Betrachtung der Krümmung in der Spannungsberechnung liegt die Energiefreisetzungsrate für das WHIPOX-Substrat oberhalb der für das Inconel738-Substrat. Beim WHIPOX-Substrat kam es jedoch zu keinen Abplatzungen unterhalb der dichten Schicht. Es ist davon auszugehen, dass sich das WHIPOX-Substrat während der Zyklierung krümmte. Wie bereits in Kapitel 7.5.3 erwähnt, deuten die experimentellen Gegebenheiten (modifizierter Probenhalter aufgrund anderer Substratrandgeometrie) auf die Möglichkeit einer verstärkten Krümmung des WHIPOX-Substrates, im Vergleich zum Inconel738-Substrat, hin. Einen weiteren Hinweis bieten die berechneten Spannungen mit und ohne Berücksichtigung der Krümmung. Ohne Berücksichtigung der Krümmung liegen diese mit bis zu 700 MPa (siehe Anhang 11.4) deutlich über der erwarteten Festigkeit für Mg-Al-Spinell. Unter Berücksichtigung der Krümmung ist die Energiefreisetzungsrate für das WHIPOX-System sehr gering im Vergleich zum Inconel738-System. Die zusätzlich berechneten Durchbiegungen [Tabelle 20] liegen für beide Systeme im realistischen Bereich.

Die kritische Energiefreisetzungsrate für Mg-Al-Spinell wurde von Bast und Schumann [117] als Wert zwischen 50 und 70  $\text{J}/\text{m}^2$  angegeben. Die kritische Energiefreisetzungsrate wurde über einen 4-Punkt-Biegeversuch bestimmt. Allerdings betrachten Bast und Schumann ein Einfeldschichtsystem (einfache Keramikschicht auf Bondcoat + Substrat) mit Abplatzung am Interface zwischen der Keramikschicht und dem Bondcoat. Daher sind die Werte nicht auf das vorliegende System übertragbar. Bei der Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate muss außerdem die Mikrostruktur der Keramikschicht berücksichtigt werden. Die kritische Energiefreisetzungsrate ist für beide Mechanismen (Druck- / Zugspannung) nicht die Gleiche. Dies ist bei der Bewertung der berechneten Energiefreisetzungsrate zu berücksichtigen. Es liegen für das vorliegende System keine Werte aus der Literatur vor.

**Tabelle 20:** Energiefreisetzungsraten  $G$  unter Berücksichtigung einer 100  $\mu\text{m}$  dicken dichten Mg-Al-Spinell-Schicht. Temperaturen am Substrat siehe Tabelle 19.

Temperatur Oberfläche [°C]	G [J/m <sup>2</sup> ] Inconel738-Substrat		G [J/m <sup>2</sup> ] WHIPOX-Substrat	
	Ohne Krümmung	Mit Krümmung (Durch- biegung [ $\mu\text{m}$ ])	Ohne Krümmung	Mit Krümmung (Durch- biegung [ $\mu\text{m}$ ])
1300	6,0	2,0 (14,7)	17,4	0,1 (66,9)
1200	26,9	8,8 (31,0)	48,3	0,3 (111,4)
1100	41,7	12,9 (40,0)	94,7	0,3 (156,0)
1000	45,6	12,8 (44,5)	126,8	0,8 (178,5)
900	11,7	1,5 (30,9)	161,3	1,2 (201,0)
800	1,7	0,2 (23,2)	183,3	1,6 (212,6)
700	4,3	7,6 (9,6)	188,4	2,0 (213,1)
100	26,2	35,5 (11,8)	167	5,51 (183,2)



**Abb. 105:** Energiefreisetzungsraten  $G$  unter Berücksichtigung einer 100  $\mu\text{m}$  dicken dichten Mg-Al-Spinell-Schicht. Temperaturen am Substrat siehe Tabelle 19.



## 8 Schädigung in der Nähe des Interfaces YSZ / Mg-Al-Spinell

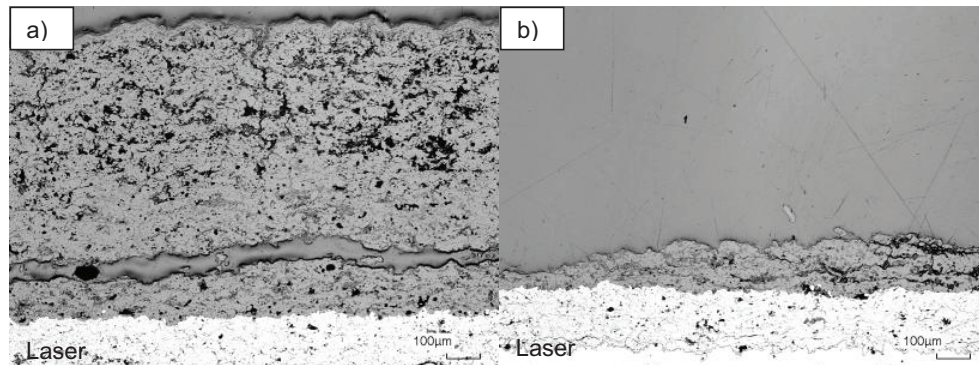
Im Laufe der Übertragung der Beschichtung in den industriellen Produktionsprozess wurden die Spritzparameter verändert und an die Anforderungen der industriellen Schichtherstellung und die Beschichtung größerer Bauteile angepasst. Ein wichtiger Aspekt war die Beschichtung mit höheren Förderraten als 4 g/min, um die Beschichtungseffizienz zu erhöhen.

Nach Zyklisierung der ersten Proben unter den identischen Bedingungen wie WDS 1392 und WDS 1653 siehe Kapitel 6 [Tabelle 9] trat zusätzlich zu der bisher ausführlich behandelten Oberflächenschädigung ein weiterer Schädigungsmechanismus auf. Es kam dabei zur Abplatzung der Mg-Al-Spinell-Schicht in der Nähe des YSZ / Mg-Al-Spinell-Interfaces. Als Beispiel ist im Folgenden die Probe WDS 1633 dargestellt [Abb. 106]. Die Probe erreichte bis zum Versagen lediglich 213 Zyklen.



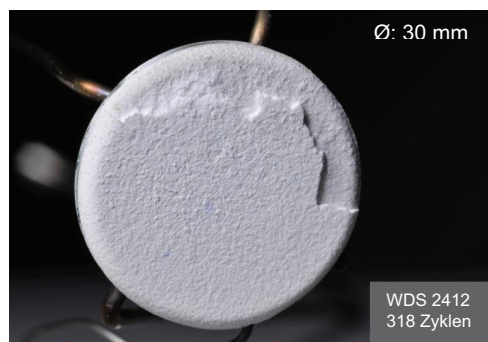
**Abb. 106:** Foto Zyklrierprobe WDS 1633 mit Abplatzung der Mg-Al-Spinell-Schicht in der Nähe des YSZ / Mg-Al-Spinell-Interfaces. Die Probe wurde bei  $\sim 1390^{\circ}\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 930^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur zyklisiert und erreichte nur eine Lebensdauer von 213 Zyklen.

In WDS 1633 platzte die Mg-Al-Spinell-Schicht zu 50 % während der Zyklisierung in großen Stücken direkt oberhalb des YSZ / Mg-Al-Spinell-Interfaces ab [Abb. 106]. Es verblieben dabei zwischen 40 und 170  $\mu\text{m}$  Spinell auf der YSZ-Schicht. Außerdem ließ sich feststellen, dass auch durch die verbliebene Mg-Al-Spinell-Schicht ein Riss oberhalb des YSZ / Mg-Al-Spinell-Interfaces verläuft [Abb. 107].



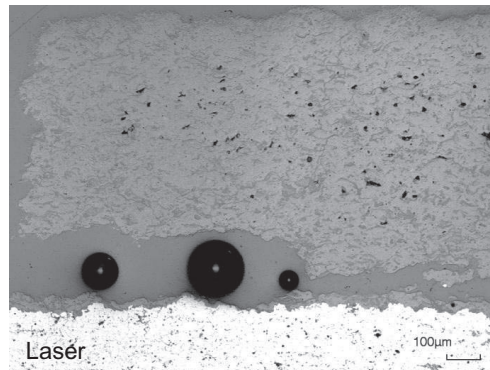
**Abb. 107:** Probenquerschnitt WDS 1633, a) Während der Zyklierung kam es zur Abplatzung in der Nähe des Interfaces YSZ / Mg-Al-Spinell. b) Es verblieben zwischen 40 und 170 µm Mg-Al-Spinell auf der YSZ-Schicht.

Es war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur begrenzt möglich weitere Versuche mit industriellen Spritzparametern und Bedingungen durchzuführen. Zur Klärung der Abplatzung in der Nähe des Interfaces zwischen YSZ und Mg-Al-Spinell wurde jedoch eine Beschichtung mit größerem Spritzabstand und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichem Mg-Al-Spinell-Pulver durchgeführt. Die Beschichtung erfolgte unter den identischen Parametern wie in Tabelle 3 (Kapitel 4.1), jedoch wurde der Spritzabstand von 60 mm auf 80 mm erhöht. Die anschließende Zyklierung bei  $\sim 1390^\circ\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 930^\circ\text{C}$  Substrattemperatur zeigte eine Abplatzung in der Nähe des YSZ / Mg-Al-Spinell-Interfaces [Abb. 108]. Außerdem erreichte die Probe mit 318 Zyklen nur eine geringe Lebensdauer (vergleiche Proben aus Kapitel 6). Bei dieser Probe ist zu berücksichtigen, dass sie während der Kühlphase auf Raumtemperatur (Temperatur im Zyklierstand,  $<100^\circ\text{C}$ ) abgekühlt wurde. Die Heiz- und Kühlzeit betrugen jeweils 5 Minuten. Dies hat allerdings im Rahmen der innerhalb dieser Arbeit erlangten Erkenntnisse keinen Einfluss auf das Versagen.



**Abb. 108:** Foto Zyklierprobe WDS 2412 mit Abplatzung der Mg-Al-Spinell-Schicht in der Nähe des YSZ / Mg-Al-Spinell-Interfaces. Die Probe wurde bei  $\sim 1390^\circ\text{C}$  Oberflächentemperatur und  $\sim 930^\circ\text{C}$  Substrattemperatur zyklert und erreichte nur eine Lebensdauer von 318 Zyklen.

In der mikrostrukturellen Abbildung [Abb. 109] lässt sich erkennen, dass ca. 50 µm Mg-Al-Spinell auf der YSZ-Schicht verblieben.



**Abb. 109:** Probenquerschnitt WDS 2412, während der Zyklierung kam es zur Abplatzung in der Nähe des Interfaces YSZ / Mg-Al-Spinell. Es verblieben maximal ca. 50 µm Mg-Al-Spinell auf der YSZ-Schicht.

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass der Spritzabstand einen Einfluss auf das Versagen ausübt. Der Spritzabstand beeinflusst die Partikeltemperatur und Partikelgeschwindigkeit. Unter der Betrachtung der DPV-Messungen an AMO 281 I aus [Abb. 111], [Abb. 113] (Anhang 11.2) wird nicht deutlich, dass die Partikeltemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten für AMO 281 I im Vergleich zwischen einem Spritzabstand von 60 bzw. 80 mm deutlich unterschiedlich sind. Die Mikrostrukturbilder von WDS 1392 und WDS 2412 liefern keinen Hinweis auf einen unterschiedlich großen Anteil unaufgeschmolzener Partikel. Die Beschichtungstemperatur lag jedoch bei Beschichtung mit 80 mm bei 180°C und die Vorheiztemperatur bei 220°C. Beim Spritzen mit 60 mm lagen die Beschichtungstemperatur bei 280°C und die Vorheiztemperatur bei 300°C. Die Vorheiztemperatur beeinflusst die Verbindung zwischen der YSZ-Schicht und der Spinell-Schicht. Da der Riss nicht unmittelbar an dieser Grenzfläche verläuft, lässt sich ableiten, dass auch eine geringere Vorheiztemperatur von 220°C ausreicht, um eine gute Anbindung beider Materialien zu gewährleisten. Eine Beschichtungstemperatur von 180°C scheint hingegen zu gering zu sein, um eine gute Anbindung zwischen den einzelnen Splats innerhalb der Mg-Al-Spinell-Schicht zu erzeugen. Nach Rücksprache mit dem Industriepartner erfolgte auch die industrielle Beschichtung bei weniger als 200°C. Weitere Einflüsse auf das Versagen, durch die industrielle Prozessführung, sind jedoch nicht ausgeschlossen. Das Abplatzen der Schicht beruht auf dem Erreichen der kritischen Energiefreisetzungsrate.

Platzt die Schicht während der Zyklierung, durch Druckspannung erzeugende Temperaturgradienten, frühzeitig lamellar von der Oberfläche ab, so reduziert sich die Schichtdicke der



#### 8 Schädigung in der Nähe des Interfaces YSZ / Mg-Al-Spinell

---

Mg-Al-Spinell-Schicht. Der Anteil der in der Schicht gespeicherten Energie sinkt. Somit kommt es nicht zu Abplatzungen in der Nähe des Interfaces zwischen YSZ und Mg-Al-Spinell. Dies stimmt mit den Beobachtungen während der Zyklierung überein.

## 9 Zusammenfassung

Eine Möglichkeit, um den Wirkungsgrad in Gasturbinen zu steigern, ist der Einsatz von Einlaufschichten. Läuft die Turbine das erste Mal an, so laufen die Schaufeln, die sich aufgrund von Temperatur und Fliehkraft ausdehnen, in die Beschichtung ein. Während des Betriebes bleibt diese Einlaufspur bestehen, wodurch Strömungsverluste vermieden werden. Einlaufschichten ermöglichen kontrollierte Leckagen der strömenden Gase in der Turbine. Dabei halten sie Drücke und Temperaturen auf einem optimalen Niveau. Daraus resultiert, dass Einlaufschichten entscheidende Vorteile, wie z. B. einen verbesserten Wirkungsgrad und geringeren Brennstoffverbrauch, bieten [11].

Bei den im Forschungszentrum Jülich im Rahmen eines Projektes mit Rolls-Royce Deutschland auf ihre Zyklierfähigkeit getesteten Einlaufschichtsystemen handelte es sich um Mehrschichtsysteme, bestehend aus einer Superlegierung (Inconel738), einer Vakuum plasmagespritzten Korrosionsschutz- bzw. Haftvermittlerschicht (BC - Bondcoat) und einer keramischen Wärmedämmschicht (TBC – thermal barrier coating) als Doppelschichtsystem. Das mittels atmosphärischem Plasmaspritzen aufgebraute Doppelschichtsystem bestand aus einer Y-stabilisierten-Zirkonoxidschicht und einer Mg-Al-Spinell-Schicht. Bei dem standardmäßig eingesetzten sprühgetrockneten Mg-Al-Spinell-Pulver handelte es sich um ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiches Pulver.

Bei diesem Wärmedämmschichtsystem ließen sich bei der Zyklierung mit Brenner unter Temperaturgradient zwei Schädigungsarten unterscheiden. Zum einen kam es zu einem Abplatzen in der Nähe des Interfaces YSZ / Mg-Al-Spinell oder zum anderen zu einem Abplatzen oberflächennaher Bereiche, je nach den eingesetzten Plasmaspritzbedingungen. Ziel der Arbeit war die Klärung dieser Versagensmechanismen.

Die aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Mg-Al-Spinell-Pulvern hergestellten as-sprayed Schichten bestehen nach einer durchgeführten Phasenanalyse (XRD) aus fast 100 Gew.% nichtstöchiometrischem kristallinem Mg-Al-Spinell sowie geringen Anteilen an  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Hibonit ( $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nadeln).

Während der Zyklierung wird thermische Energie zugeführt und es kommt zur Ausbildung des thermodynamischen Gleichgewichtes unter vermehrter Bildung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Im Laufe der Heizphase der Zyklierung kommt es an der Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Schicht zur Ausbildung einer dichten Schicht. Diese besteht aus Mg-Al-Spinell und einzelnen

## 9 Zusammenfassung

---

CaO\*6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nadeln. Unterhalb dieser dichten Schicht bilden sich während der Zyklisierung Risse aus, die als Ursache für die Oberflächenschädigung anzusehen sind. Der Prozess der Schichtverdichtung und Abplatzung wiederholt sich bis zum vollständigen Versagen der keramischen Schicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst der Einfluss der Pulverzusammensetzung auf die Verdichtung untersucht. Dazu wurde ein stöchiometrisches Mg-Al-Spinell-Pulver hergestellt. Während der Zyklisierung des Schichtsystems bildete sich eine dichte Mg-Al-Spinell-Schicht an der Oberfläche aus. Zusätzlich entstanden Risse innerhalb der Mg-Al-Spinell-Schicht, die auf den hohen Anteil unaufgeschmolzener Partikel und den schlechten Splat-Kontakt innerhalb der Schicht zurückzuführen sind. Daher war die spezifische Pulverzusammensetzung nicht die primäre Ursache der Verdichtung.

Als weiterer Einflussfaktor wurden das Substrat und die sich aufgrund des thermischen Gradienten und der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Mg-Al-Spinell auftretenden Spannungen untersucht. Zum einen wurde WHIPOX als Substratmaterial mit einer Einfachschicht aus Mg-Al-Spinell eingesetzt. Zum anderen wurden die Mg-Al-Spinell-Schichten freistehend zyklisiert. Während der Zyklisierung der Probe mit WHIPOX-Substrat bildete sich eine bis zu 300 µm dicke dichte Schicht aus, es kam allerdings zu keinen Abplatzungen von der Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Schicht. Durch Berechnungen der Spannungsverteilung in den Schichtsystemen mit Inconel738-Substrat bzw. WHIPOX-Substrat konnte ermittelt werden, dass die Mg-Al-Spinell-Schicht bei der Verwendung von WHIPOX als Substratmaterial während der Heizphase unter Druck steht. Dieser Druckspannungszustand liegt bei Proben mit Inconel738-Substrat nur an der Oberfläche der Mg-Al-Spinell-Schicht vor. Nach dem berechneten Modell befindet sich dieser Schichtbereich an der Grenze zwischen Druck- und Zugspannung. Da der Brenner keine homogene Temperaturverteilung erzeugt, befinden sich jedoch bei Verwendung des Inconel738-Substrates wechselnde Schichtbereiche unter Druckspannung. Es bildet sich daher keine homogene dichte Schicht aus. Die Berechnungen ergaben einen ersten Hinweis auf den Druckspannungszustand als Auslöser für die Verdichtung.

Bei der Zyklisierung von freistehenden Schichten bildete sich analog zu den Thermozyklisierungsproben mit Inconel738-Substrat an der dem Brenner zugewandten Seite eine Verdichtung aus. Als Ursache für diese Verdichtung kann ein durch den Probenhalter erzeugter Druckspannungszustand angesehen werden.

Zur Überprüfung der Theorie mit Druckspannungszustand als Auslöser für die Verdichtung wurden freistehende Mg-Al-Spinell-Schichten in einer Heißpresse unter Druckeinwirkung ausgelagert. In Ofenversuchen ohne Druckeinwirkung konnte keine Verdichtung beobachtet

werden. 250 kg Last bzw. 500 kg Last bewirkten eine vollständige Verdichtung durch Kriechen der Mg-Al-Spinell-Schicht. Dies bestätigt die Druckspannung als Ursache für die Verdichtung während der Zyklisierung.

Eine während der Zyklisierung durchgeführte Schallemissionsmessung zeigte eine Signalanhäufung während der Hochtemperaturphase bzw. zu Beginn der Abkühlung. Dies deutet darauf hin, dass das Abplatzen der dichten Mg-Al-Spinell-Schicht zu diesem Zeitpunkt stattfindet.

Wie bereits erläutert steht die Mg-Al-Spinell-Schicht bei Verwendung von Inconel738 als Substratmaterial an der Oberfläche unter Druckspannung. Der darunter befindliche Mg-Al-Spinell-Schichtteil befindet sich weiterhin unter Zugspannung. Risse bilden sich, wenn die Energiefreisetzungsrate  $G(t)$ , in der Schicht einen kritischen Wert übersteigt. Ohne Betrachtung der Krümmung in der Spannungsberechnung liegt die Energiefreisetzungsrate für das WHIPOX-Substrat oberhalb der für das Inconel738-Substrat. Beim WHIPOX-Substrat traten jedoch während der Zyklisierung keine Abplatzungen unterhalb der dichten Schicht auf. Es ist davon auszugehen, dass es beim WHIPOX-Substrat zu einer Krümmung während der Zyklisierung kam. Die experimentellen Gegebenheiten (modifizierter Probenhalter aufgrund anderer Substratrandgeometrie) deuten auf die Möglichkeit einer verstärkten Krümmung des WHIPOX-Substrates, im Vergleich zum Inconel738-Substrat, hin. Einen weiteren Hinweis bieten die berechneten Spannungen mit und ohne Berücksichtigung der Krümmung während der Abkühlung. Ohne Berücksichtigung der Krümmung liegen diese mit bis zu 700 MPa (siehe Anhang 11.4) deutlich über der erwarteten Festigkeit für Mg-Al-Spinell.

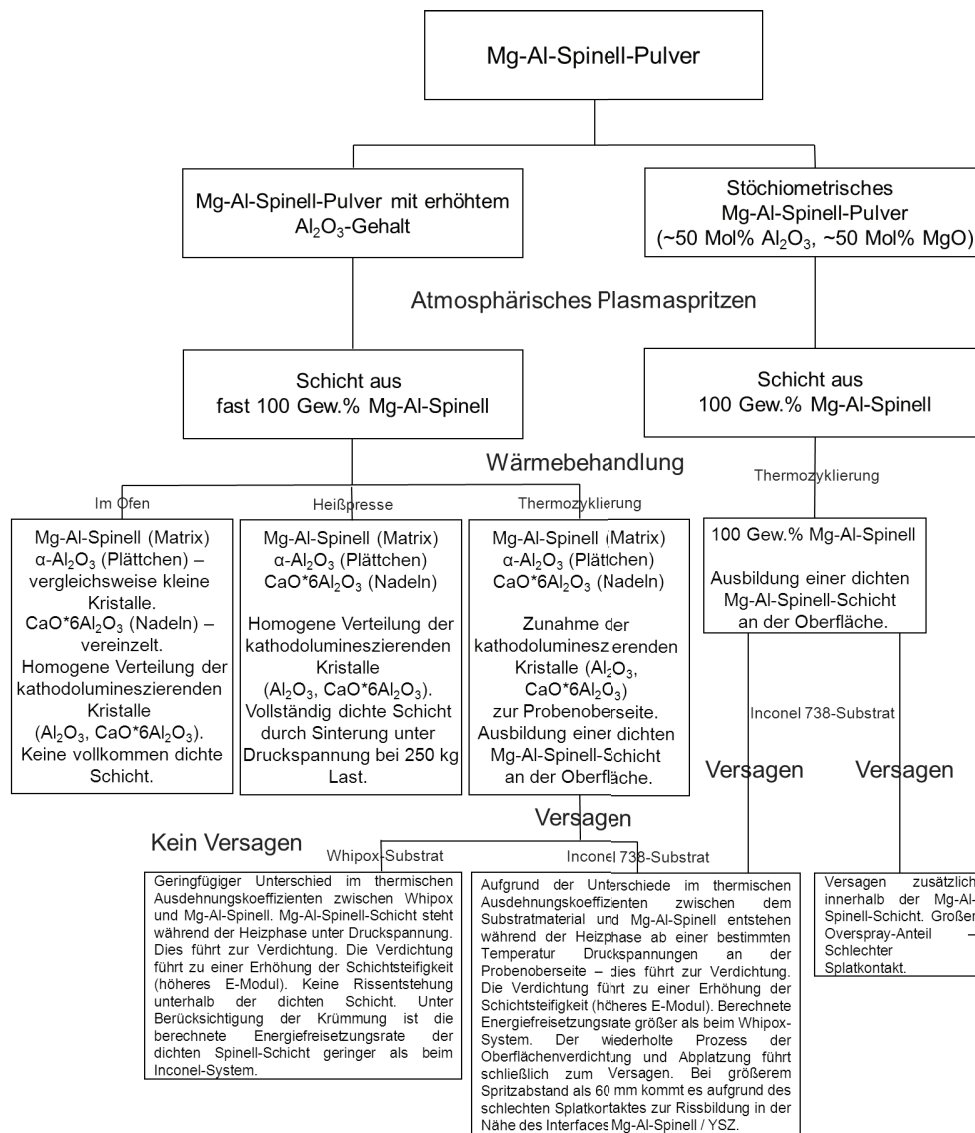
Im Laufe der Übertragung der Beschichtung in den industriellen Produktionsprozess wurden die Spritzparameter verändert und an die Anforderungen der industriellen Schichtherstellung und die Beschichtung größerer Bauteile angepasst. Ein wichtiger Aspekt war die Beschichtung mit höheren Förderraten als 4 g/min, um die Beschichtungseffizienz zu erhöhen.

Nach Zyklisierung trat zusätzlich zu der bisher ausführlich behandelten Oberflächenschädigung ein weiterer Schädigungsmechanismus auf. Es kam dabei zur Abplatzung der Mg-Al-Spinell-Schicht in der Nähe des YSZ / Mg-Al-Spinell-Interfaces. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ermittelt werden, dass eine Beschichtungstemperatur von  $<200^{\circ}\text{C}$  zu gering zu sein scheint, um eine gute Anbindung zwischen den einzelnen Splats zu erzeugen. Die Rissbildung in der Nähe des YSZ / Mg-Al-Spinell-Interfaces lässt sich mit dem Erreichen der kritischen Energiefreisetzungsrate erklären.

## 9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die mechanischen Beanspruchungen beim Einlaufen in die Mg-Al-Spinell-Schicht nicht behandelt. Das Einlaufen kann allerdings zu zusätzlichen Beschädigungen führen.

Im Folgenden ist in einem Flussdiagramm dargestellt, wie die einzelnen Erkenntnisse gewonnen wurden.



## 10 Literaturverzeichnis

- [1] G. Kerkhoff, Vergleich zwischen experimentell beobachteten Versagensmustern und berechneten Spannungsverteilungen in thermisch belasteten ebenen und gekrümmten 8YSZ Wärmedämmschichten, Universität Bochum: Dissertation, 2000.
- [2] H. Lehmann, Entwicklung neuer Wärmedämmschichten für thermisch hochbelastete Komponenten in Gasturbinen, Universität Bochum: Dissertation, 2002.
- [3] U. Leushake, Design, Herstellung und Lebensdauer gradierter elektronenstrahlgedampfter Wärmedämmschichten im System Aluminiumoxid / Zirkonoxid, Rheinisch-Westfälische Hochschule Aachen: Dissertation, 2001.
- [4] R. Vaßen, Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen, Forschungszentrum Jülich GmbH, Universität Bochum: Habilitation, 2004.
- [5] P. Hoeveler, „Basis for the next generation“, *Flug Revue*, 2010.
- [6] Rolls-Royce, „<http://www.rolls-royce.com/civil/products/smallaircraft/br700/>“, [Online]. [Zugriff am 22 Mai 2012].
- [7] Rolls-Royce, The Jet Engine, Rolls-Royce, 2005.
- [8] „<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/coatings/index.html>“, [Online]. [Zugriff am 11 Juni 2012].
- [9] F. Heinen, „[www.umweltbundesamt.de/.../UBA-ZielsetzungenGrenzwerte.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/.../UBA-ZielsetzungenGrenzwerte.pdf)“, 2005. [Online]. [Zugriff am 22 Mai 2012].
- [10] H. Klinger, W. Lazik und T. Wunderlich, „The Engine 3E Core Engine“, *Proceedings of ASME Turbo Expo 2008: Power for Land, Sea and Air, GT Berlin*, 2008.
- [11] F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann und T. Wenz, Moderne Beschichtungsverfahren, Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [12] R. E. Johnston und W. J. Evans, „Freestanding abradable coating manufacture and tensile test development“, *Surface and Coatings Technology, ICMCTF 2007, 34th International Conference and Metallurgical Coatings and Thin Films*, Bd. 202, Nr. 4-7, pp. 725-729, 2007.
- [13] R. S. Lima, B. R. Marple, A. Dadouche, W. Dmochowski und B. Liko, „Nanostructured Abradable Coatings for High Temperature Application“, *ASM International, Thermal Spray 2006: Building on 100 Years of Success*, M. R. Marple, M. M. Hyland, Y.-C. Lau, R. S. Lima, J. Voyer, 2006 (Seattle, Washington, USA), Bd. 16(1), pp. 40-63, 2006.
- [14] R. K. Schmid, F. Ghasripor, M. Dorfman und X. Wei, „An Overview of Compressor Abradables“, *ASM International, Thermal Spray 2000: Surface Engineering via Applied Research*, C. C. Berndt, 2000 (Montréal, QC, Canada), pp. 1087-1093, 2000.
- [15] R. Schmid, New High Temperature Abradables for Gas Turbines, Swiss Federal Institute of Technology Zürich: Dissertation, 1997.
- [16] D. Sporer, M. Dorfman, L. Xie, A. Refke, I. Giovannetti und M. Giannozzi, „Processing and Properties of Advanced Ceramic Abradable Coatings“, *ASM International, Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, M. R. Marple; M. M. Hyland; Y.-C. Lau; C.-J. Li; R. S. Lima; G. Montavon, 2007 (Beijing, Japan), pp. 495-500, 2007.

- [17] D. Sporer, S. Wilson, I. Giovannetti, A. Refke und M. Giannozzi, „On the Potential of Metal and Ceramic Based Abradables in Turbine Seal Applications,“ *Proceedings of the Thirty-Sixth Turbomachinery Symposium, 2007 (Texas A&M University, College Station, TX)*, pp. 79-86, 2007.
- [18] D. Sporer und S. Wilson, „Current and Next-Generation Titanium Blade Compatible Compressor Abradable Coatings,“ *ASM International, Thermal Spray 2012: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition, R. S. Lima; A. Agarwal; M. M. Hyland; Y.-C. Lau; C.-J. Li; A. McDonald; F.-L. Toma, 2012 (Houston, Texas, USA)*, pp. 143-148, 2012.
- [19] T. N. Rhys-Jones, „The use of thermally sprayed coatings for compressor and turbine applications in aero engines,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 42, pp. 1-11, 1990.
- [20] T. Steinke, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, D. Roth-Fagaraseanu und M. Hancock, „Process Design and Monitoring for Plasma Sprayed Abradable Coatings,“ *Journal of Thermal Spray Technology*, Bd. 19, Nr. 4, pp. 756-764, 2010.
- [21] D. Stöver, G. Pracht, H. Lehmann, M. Dietrich, J. Döring und R. Vaßen, „New Material Concepts for the Next Generation of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings,“ *Journal of Thermal Spray Technology*, Bd. 13, Nr. 1, pp. 76-83, 2004.
- [22] R. Vaßen, M. O. Jarlago, T. Steinke, D. E. Mack und D. Stöver, „Overview on advanced thermal barrier coatings,“ *Surface and Coatings Technology, Proceedings of the fourth workshop RIPT (Les Rencontres Internationales sur la Projection Thermique) and the third workshop on Suspension and Solution Thermal Spraying (S2TS)*, Bd. 205, Nr. 4, pp. 938-942, 2010.
- [23] R. Vaßen, A. Stuke und D. Stöver, „Recent Developments in the Field of Thermal Barrier Coatings,“ *Journal of Thermal Spray Technology*, Bd. 18, Nr. 2, pp. 181-186, 2009.
- [24] R. Soltani, H. Samadi, E. Garcia und T. W. Coyle, „Development of Alternative Thermal Barrier Coatings for Diesel Engines,“ *SAE Technical Paper 2005-01-0650*, 2005.
- [25] A. Cipitria, Sintering of plasma-sprayed thermal barrier coatings, University of Cambridge: Dissertation, 2008.
- [26] V. K. Eder, „Abradable Protective Coating for Compressor Casings“. US Patent 3,092,306, 1963.
- [27] T. N. Rhys-Jones, „Thermally sprayed coating systems for surface protection and clearance control applications in aero engines,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 43/44, pp. 402-415, 1990.
- [28] A. Rossmann und H. Merz, „Turbocompressor provided with an Abradable Coating“. US Patent 4,536,127, 1985.
- [29] B. S. Draskovich, N. E. Frani, S. S. Joseph und D. Naransimhan, „Abrasive Tip/Abradable Shroud System and Method for Gas Turbine Compressor Clearance Control“. US Patent 5,704,759, 1998.
- [30] M. Bounazef, S. Guessasma und B. Ait Saadi, „The wear, deterioration and transformation phenomena of abradable coating BN-SiAl-bonding organic element, caused by the friction between the blades and the turbine casing,“ *Materials Letters*, Bd. 58, Nr. 27-28, pp. 3375-3380, 2004.

- [31] M. R. Dorfman, B. A. Kushner und J. E. Garcia, „Boron Nitride and Aluminum Thermal Spray Powder“. US Patent 5,506,055, 1996.
- [32] J. T. DeMasi-Marcin und D. K. Gupta, „Protective coatings in the gas turbine engine,“ *Surface and Coatings Technology*, Bde. 68-69, pp. 1-9, 1994.
- [33] S. Stecura, „Optimization of the Ni-Cr-Al-Y/ZrO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thermal Barrier System,“ *Adv. Ceram Mater.*, Bd. 1, Nr. 1, pp. 68-76, 1986.
- [34] D. L. Clingman, J. R. Cavanagh, B. Schechter und K. R. Cross, „Abradable Ceramic Seal and Method of Making Same“. US Patent 4,269,903, 1981.
- [35] T. Steinke, Ein Monte-Carlo Modell zur Simulation plasmagespritzter Wärmedämmschichten, Universität Braunschweig: Dissertation, 2008.
- [36] A. C. Fox und T. W. Clyne, „Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 184, Nr. 2-3, pp. 311-321, 2004.
- [37] M. Subanovic, Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung, Universität Aachen: Dissertation, 2008.
- [38] W. Kollenberg, Technische Keramik, Essen: Vulkan-Verlag, 2004.
- [39] M. Yoshimura, „Phase stability of zirconia,“ *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Bd. 67, Nr. 12, pp. 1950-1955, 1988.
- [40] P. A. Langjahr, R. Oberacker und M. J. Hoffmann, „Long-term Behavior and Application Limits of Plasma-Sprayed Zirconia Thermal Barrier Coatings,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 84, Nr. 6, pp. 1301-1308, 2001.
- [41] Verband der keramischen Industrie e.V., Brevier, Technische Keramik, Lauf, Germany: Fahner Verlag, 2003.
- [42] D. P. H. Hasselman, L. F. Johnson, L. D. Bentsen, R. Syed, H. L. Lee und M. Swain, „Thermal Diffusivity and Conductivity of dense polycrystalline ZrO<sub>2</sub> Ceramics: A Survey,“ *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Bd. 66, Nr. 5, pp. 799-806, 1987.
- [43] C. Mercer, J. R. Williams, D. R. Clarke und A. G. Evans, „On a Ferroelastic Mechanism Governing the Toughness of Metastable Tetragonal-Prime (t') Ytria-stabilized Zirconia,“ *Proc. R. Soc. London*, Bd. A 463, pp. 1393-1408, 2007.
- [44] N. P. Padture, M. Gell und E. H. Jordan, „Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Application,“ *Science*, Bd. 296, Nr. 5566, pp. 280-284, 2002.
- [45] P. N. W. Kountouros, Korrelation zwischen Defektchemie, Phasenstabilisierung und Eigenschaften von stabilisierten ZrO<sub>2</sub>-Keramiken, MPI Stuttgart: Dissertation, 1993.
- [46] G. Routschka und H. Wuthnow, Feuerfeste Werkstoffe, Vulkan Verlag, 2007.
- [47] A. Krell, J. Klimke und T. Hutzler, „Transparent compact ceramics: Inherent physical issues,“ *Optical Materials*, Bd. 31, pp. 1144-1150, 2009.
- [48] D. Roth-Fagaraseanu und T. Wunderlich, „Shroud Segment for a Turbomachine“. US Patent 7,479,328 B2, 2009.
- [49] T. I. Barry, A. T. Dinsdale, J. A. Gisby, B. Hallstedt, M. Hillert, S. Jonsson, B. Sundman und J. R. Taylor, „System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Temperature composition melting equilibria,“ *Phase Equilib.*, Bde. 459-475, Nr. 5, p. 13, 1992.



- [50] R. Vaßen, G. Kerkhoff und D. Stöver, „Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings,“ *Materials Science and Engineering*, Bd. A 303, Nr. 1-2, pp. 100-109, 2001.
- [51] A. Rabiei und A. G. Evans, „Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings,“ *Acta Materialia*, Bd. 48, Nr. 15, pp. 3963-3976, 2000.
- [52] A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier und F. S. Pettit , „Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings,“ *Progress in Materials Science*, Bd. 46, Nr. 5, pp. 505-553, 2001.
- [53] Y. Li, C.-J. Li, Q. Zhang, G.-J. Yang und C.-X. Li, „Influence of TGO Composition on the Thermal Shock Lifetime of Thermal Barrier Coatings with Cold-sprayed MCrAlY Bond Coat,“ *Journal of Thermal Spray*, Bd. 19, Nr. 1-2, pp. 168-177, 2010.
- [54] K. W. Schlichting, N. P. Padture, E. H. Jordan und M. Gell, „Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings,“ *Materials Science and Engineering*, Bd. A 342, Nr. 1-2, pp. 120-130, 2003.
- [55] J. Ilavsky, J. K. Stalick und J. Wallace, „Thermal Spray Yttria-Stabilized Zirconia Phase Changes during Annealing,“ *Journal of Thermal Spray Technology*, Bd. 10, Nr. 3, pp. 497-501, 2001.
- [56] D. Zhu und R. A. Miller, *Thermal Barrier Coatings for Advanced Gas Turbine and Diesel Engines*, Nasa, 1999.
- [57] R. Bürgel, *Festigkeitslehre und Werkstoffmechanik*, Band 1, Wiesbaden: Vieweg und Sohn, 2005.
- [58] F. Bradley, A. C. D. Chaklader und A. Mitchell, „Thermal Stress Fracture of Refractory Lining Components: Part I. Thermoelastic Analysis,“ *Metallurgical Transactions B*, Bd. 18B, pp. 355-363, 1987.
- [59] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [60] K. Bobzin, T. Warda und M. Brühl, „Stellenwert des Plasmaspritzens unter den thermischen Spritzverfahren,“ *Tagungsband zum 8. HVOF Kolloquium 5./6.11.2009 Erding*, pp. 37-50, 2009.
- [61] P. Chagnon und P. Fauchais, „Thermal spraying of ceramics,“ *Ceramics International*, Bd. 10, Nr. 4, pp. 119-131, 1984.
- [62] J. R. Nicholls, M. J. Deakin und D. S. Rickerby, „A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings,“ *Wear*, Bde. 233-235, pp. 352-361, 1999.
- [63] G. Mauer, R. Vaßen und D. Stöver, „Comparison and Applications of DPV-2000 and Accuraspray-g3 Diagnostic Systems,“ *Journal of Thermal Spray Technology*, Bd. 16, Nr. 3, pp. 414-424, 2007.
- [64] S. Zimmermann, *Particle Shape Imaging (PSI) eine innovative Methode der Partikeldiagnostik bei thermischen Beschichtungsverfahren*, Universität der Bundeswehr München: Dissertation, 2007.
- [65] T. Steinke, D. Sebold, D. E. Mack, R. Vaßen und D. Stöver, „A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 205, pp. 2287-2295, 2010.

- 
- [66] Optris infrared thermometers, „<http://www.optris.de/grundlagen-infrarot-temperaturmessung>,“ [Online]. [Zugriff am 22 Mai 2012].
- [67] <http://www.vallen.de/ae/index.html>, „The Acoustic Emission Company, Schallemissionsprüfung Grundlagen - Gerätetechnik - Anwendungen,“ [Online]. [Zugriff am 31 Mai 2012].
- [68] D. E. Mack, R. Vaßen und D. Stöver, Tools for Online Monitoring of Failure Evolution of Thermal Barrier Coatings in Gas Burner Thermal Spray Cycling Rig Environment, Düsseldorf: ITSC 2008, Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren, DVS-Verlag GmbH, 2008.
- [69] Firma Porotec, „[www.porotec.de/index.htm?/Produkte/PAS/main.htm](http://www.porotec.de/index.htm?/Produkte/PAS/main.htm),“ Firma Porotec. [Online]. [Zugriff am 22 Mai 2012].
- [70] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,“ *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 60, pp. 309-319, 1938.
- [71] L. Khodeir, IR-spektroskopische und kinetische Untersuchung von Modellkatalysatoren für die Methanolsynthese, Universität Bochum: Dissertation, 2006.
- [72] R. Allmann, Röntgenpulverdiffraktometrie, Springer, 2003.
- [73] C. Rohrbach, Handbuch der experimentellen Spannungsanalyse, VDI-Verlag GmbH, 1989.
- [74] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, Moderne Röntgenbeugung, Vieweg + Teubner, 2009.
- [75] K. Friedrich, Quantifizierung der mechanischen Spannungen infolge der Verkapselung von Sensorbauelementen, Institut für angewandte Physik, Technische Universität Braunschweig: Dissertation, 2009.
- [76] K. Brands, Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen, Universität Bochum: Dissertation, 2010.
- [77] Keyence Corporation, 3D-Farblasermikroskop VK-9700K/VK9710, VK-9700K/8710K, 2011.
- [78] DIN EN 843-4, Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik für Raumtemperatur Teil 4: Härteprüfung nach Vickers, Knoop und Rockwell, Deutsche Fassung EN843-4, 2005.
- [79] C. V. Cojocar, S. E. Kruger, C. Moreau und R. S. Lima, „Elastic Modulus Evolution and Behavior of Si/Mullite/BSAS-Based Environmental Barrier Coatings Exposed to High Temperature in Water Vapor Environment,“ *Journal of Thermal Spray Technology*, Bd. 20, Nr. 1-2, pp. 92-99, 2011.
- [80] W. C. Oliver und G. M. Pharr, „Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,“ *J. Mater. Res.*, Bd. 19, Nr. 1, pp. 3-20, 2004.
- [81] CSM-Instruments-SA, Indentation software manual R0.1.5a, 2011.
- [82] R. Mücke, Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC), Universität Bochum: Dissertation, 2007.
- [83] R. H. Arlett, „Behavior of Chromium in the System  $MgAl_2O_4-Al_2O_3$ ,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 45, Nr. 11, pp. 523-527, 1962.

- [84] G. Hägg und G. Söderholm, „Crystal Structure of Mg-Al Spinels with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Surplus and Gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,“ *Z. Physik. Chem.*, Bd. B29, pp. 88-94, 1935.
- [85] D. Viechnicki, F. Schmid und J. W. McCauley, „Liquidus-Solidus Determinations in the System  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 57, Nr. 1, pp. 47-48, 1974.
- [86] T. E. Mitchell, „Dislocations and Mechanical Properties of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  Spinel Single Crystals,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 82, Nr. 12, pp. 3305-3316, 1999.
- [87] R. I. Sheldon, T. Hartmann, K. E. Sickafus, A. Ibarra, B. L. Scott, D. N. Argyriou, A. C. Larson und R. B. von Dreele, „Cation Disorder and Vacancy Distribution in Nonstoichiometric Magnesium Aluminate Spinel,  $\text{MgO}\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ ,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 82, Nr. 12, pp. 3293-3298, 1999.
- [88] E. Riedel und C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Berlin New York: Walter de Gruyter, 2007.
- [89] C.-J. Ting und H.-Y. Lu, „Defect Reactions and the Controlling Mechanism in the Sintering of Magnesium Aluminate Spinel,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 82, Nr. 4, pp. 841-848, 1999.
- [90] A. L. Gentile und W. R. Foster, „Calcium Hexaluminate and Its Stability Relations in the System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 46, Nr. 2, pp. 74-76, 1963.
- [91] R. G. Burns und V. M. Burns, „Crystal Chemistry of Meteoritic Hibonites,“ *J. Geophys. Res.*, Bd. 89, Nr. C1, pp. C313-C321, 1984.
- [92] J. M. P. J. Verstegen und A. L. N. Stevels, „The relation between crystal structure and luminescence in beta-alumina and magnetoplumbite phases,“ *Journal of Luminescence*, Bd. 9, Nr. 5, pp. 406-414, 1974.
- [93] P. Fauchais, G. Montavon und G. Bertrand, „From Powders to Thermally Sprayed Coatings,“ *Journal of Thermal Spray Technology*, Bd. 19, Nr. 1-2, pp. 56-80, 2010.
- [94] V. M. Sreekumar, R. M. Pillai, B. Chandrasekhara Pai und M. Chakraborty, „Microstructural development in  $\text{Al/MgAl}_2\text{O}_4$  in situ metal matrix composite using value-added silica sources,“ *Science and Technology of Advanced Materials*, Bd. 9, Nr. 1, 2008.
- [95] H. Saalfeld und H. Jagodzinski, „Die Entmischung  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -übersättigter Mg-Al-Spinelle,“ *Z. Kristallogr.*, Bd. 109, pp. 87-109, 1957.
- [96] H. Saalfeld und H. Jagodzinski, „Solubility and Precipitation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Mg-Al-Spinels,“ *Acta Cryst.*, Bd. 7, p. 666, 1954.
- [97] C. C. Wang, „Growth and Characterization of Spinel Single Crystals for Substrate Use in Integrated Electronics,“ *J. Appl. Phys.*, Bd. 40, pp. 3433-3444, 1969.
- [98] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor und T. Y. R. Lee, *Thermal Expansion Nonmetallic Solids, Thermophysical Properties of Matter Volume 13*.
- [99] K. P. R. Reddy und A. R. Cooper, „Oxygen Diffusion in Magnesium Aluminate Spinel,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 64, Nr. 6, pp. 368-371, 1981.
- [100] D. S. Rutman, I. L. Shchetnikova, E. I. Kelareva und G. A. Semenov, „Vaporization of aluminate and chromite spinels,“ *Refractories and Industrial Ceramics*, Bd. 9, pp. 648-652, 1968.

- [101] T. Sasamoto, H. Hara und T. Sata, „Mass-spectrometric Study of the Vaporization of Magnesium Oxide from Magnesium Aluminate Spinel,“ *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Bd. 54, pp. 3327-3333, 1981.
- [102] W. Braue, G. Paul, R. Pleger, H. Schneider und J. Decker, „In-Plane Microstructure of Plasma-Sprayed Mg---Al Spinel and 2/1-Mullite Based Protective Coatings: An electron Microscopy Study,“ *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 16, Nr. 1, pp. 85-97, 1996.
- [103] Y. S. Lukin und D. N. Poluboyarinov, „Vaporization of Pure-Oxide Ceramics at High Temperatures,“ *Ogneupory (Übersetzung aus Russisch)*, Bd. 9, pp. 418-424, 1964.
- [104] R. Vaßen, S. Giesen und D. Stöver, „Lifetime of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Comparison of Numerical and Experimental Results,“ *Journal of Thermal Spray Technology*, Bd. 18, Nr. 5-6, pp. 835-845, 2009.
- [105] J. Göring, S. Hackemann und B. Kanka, „WHIPOX®: Ein faserverstärkter oxidkeramischer Werkstoff für Hochtemperatur-Langzeitanwendungen,“ *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, Bd. 38, Nr. 9, pp. 766-772, 2007.
- [106] M. Schmücker, „Faserverstärkte oxidkeramische Werkstoffe,“ *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, Bd. 38, Nr. 9, pp. 698-704, 2007.
- [107] M. Ahrens, S. Lampenscherf, R. Vaßen und D. Stöver, „Sintering and Creep Processes in Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings,“ *Journal of Thermal Spray Technology*, Bd. 13, Nr. 3, pp. 432-442, 2003.
- [108] W. Fischer, Röntgenuntersuchungsbericht, Röntgen 602, 2010.
- [109] H. Richter, T. Cosack und S. Schneiderbanger, „Röntgenographische Eigenspannungsmessungen an plasmagespritzten Wärmedämmschichten aus Zirkonoxid vor und nach thermischer und mechanischer Beanspruchung,“ *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, Bd. 24, Nr. 5, pp. 183-189, 1993.
- [110] V. Askarpour, M. H. Manghnani, S. Fassbender und A. Yoneda, „Elasticity of Single-Crystal  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel up to 1273 K by Brillouin Spectroscopy,“ *Phys Chem Minerals*, Bd. 19, pp. 511-519, 1993.
- [111] D. E. Mack, A. Casu, F. Traeger, R. Vaßen und D. Stöver, „Acoustic emission analysis used as monitoring tool for burner rig tests of thermal barrier coatings,“ *Materials for Advanced Power Engineering*, Bde. J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (Eds.), Proceedings of the 8 Liège Conference, Part II, Vol 53 (2), Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2006.
- [112] A. Kawasaki und R. Watanabe, „Thermal fracture behavior of metal/ceramic functionally graded materials,“ *Engineering Fracture Mechanics*, Bd. 69, pp. 1713-1728, 2002.
- [113] M. J. Stiger, G. H. Meier, F. S. Pettit, Q. Ma, J. L. Beuth und M. J. Lance, „Accelerated cyclic oxidation testing protocols for thermal barrier coatings and alumina forming alloys and coatings,“ *Materials and Corrosion*, Bd. 57, Nr. 1, pp. 73-85, 2006.
- [114] J. Voyer, F. Gitzhofer und M. I. Boulus, „Study of the Performance of TBC under Thermal Cycling Conditions using an Acoustic Emission Rig,“ *Journal of Thermal Spray Technology*, Bd. 7, Nr. 2, pp. 181-190, 1998.
- [115] E. Brochen, Messung und Modellierung der Temperaturwechselbeständigkeit feuerfester Werkstoffe, Universität Freiberg: Dissertation, 2011.

- [116] M. Oechsner, Ein Beitrag zur Lebensdauervorhersage von keramischen Wärmedämmschichten, Universität Karlsruhe: Dissertation, 2001.
- [117] U. Bast und E. Schumann, „Development of Novel Oxide Materials for TBC's,“ *Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, pp. 525-532, 2008.
- [118] F. A. Kröger, „The chemistry of imperfect crystals,“ *Amsterdam: North-Holland Pub. Co.*, p. 1039, 1964.
- [119] J. Maier, Festkörper-Fehler und Funktion, Teubner-Verlag, 2000.
- [120] G. Mauer, R. Vaßen und D. Stöver, „Preliminary study on the TriplexProTM-200 gun for atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized zirconia,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 202, Nr. 18, pp. 4374-4381, 2008.

## 11 Anhang

### 11.1 Kröger-Vink-Notation

Die Kröger-Vink-Notation [118], [119] dient der Beschreibung von Punktdefekten in chemischen Verbindungen und Kristallen. Die allgemeine Form der Kröger-Vink-Notation lautet: *Hauptsymbol* <sup>rel. Ladung</sup>/<sub>Platz</sub>. An der Stelle des Hauptsymbols befindet sich das chemische Element oder eine Leerstelle, welche durch V gekennzeichnet wird. Der obere Index steht für die relative Ladung, somit die Ladung des Defekts bezogen auf die Ladung des regulären Gitterplatzes. Eine positive Ladung wird durch „•“, eine negative Ladung durch „`“ und eine neutrale Ladung durch „x“ gekennzeichnet. Der untere Index bezeichnet den regulären Gitterplatz, dabei werden Zwischengitterplätze durch „i“ gekennzeichnet [118], [119].

Im Folgenden sind einige Beispiele zur Kröger-Vink-Notation dargestellt:

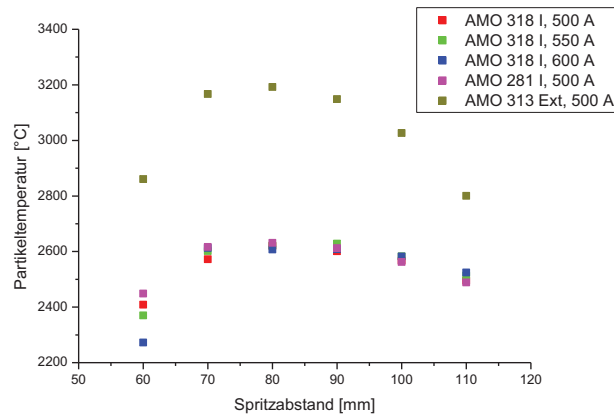
$O_O^x$ : Sauerstoff auf Sauerstoffposition. Neutrale Ladung

$V_O^{**}$ : Sauerstoffleerstelle, Ladung +2

$h^{\bullet}$ : Loch

### 11.2 Optimierung der Spritzbedingungen für das stöchiometrische Mg-Al-Spinell-Pulver (AMO 318 I)

Das Versagen der Zyklierproben mit stöchiometrischem Mg-Al-Spinell-Pulver (AMO 318 I) wurde unter anderem auf den hohen Anteil unaufgeschmolzener Partikel und den schlechten Splatkontakt innerhalb der Schicht zurückgeführt. Daher wurde versucht, heißere Spritzparameter zu verwenden, mit denen der Anteil unaufgeschmolzener Partikel reduziert und die Mikrostruktur verbessert werden kann. Es wurden zunächst Messungen der Partikeltemperatur von AMO 318 I und im Vergleich zweier  $Al_2O_3$ -reicher Mg-Al-Spinell-Pulver mit Hilfe des Accuraspray-Systems durchgeführt. Bei den  $Al_2O_3$ -reichen Mg-Al-Spinell-Pulvern handelte es sich um ein intern erzeugtes Pulver (AMO 281 I) und ein Pulver, welches extern hergestellt worden war (AMO 313 Ext). Es wurden neben den für  $Al_2O_3$ -reiche Mg-Al-Spinell-Pulver optimierten Parametern mit 60 mm Spritzabstand noch weitere Spritzabstände und Stromstärken getestet, um für das stöchiometrische Pulver heißere Spritzparameter zu finden. Alle weiteren Spritzparameter wurden im Vergleich zu Tabelle 3, Kapitel 4.1 nicht verändert. Mit dem Accuraspray-System ergaben sich dabei folgende Ergebnisse [Abb. 110].

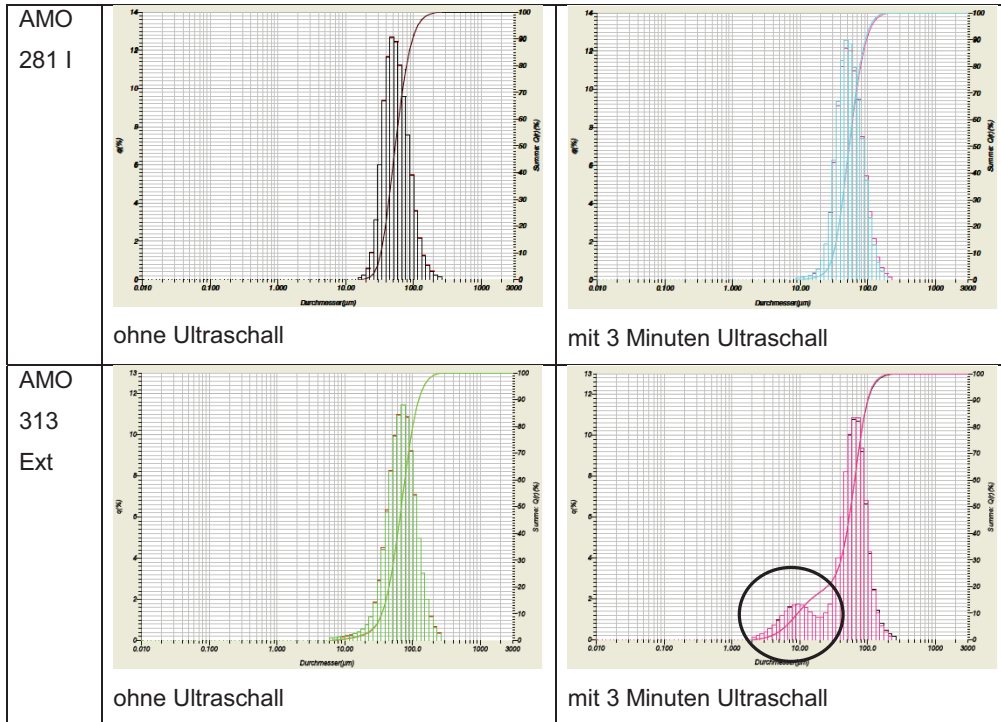
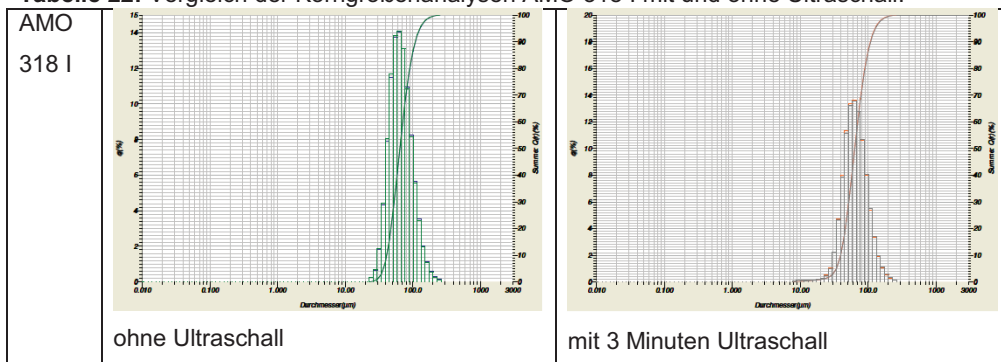


**Abb. 110:** Accuraspray-Messungen der Partikeltemperatur für AMO 318 I, AMO 281 I und AMO 313 Ext.

Bei den Accuraspray-Messungen konnten für alle Pulver die höchsten Partikeltemperaturen bei einem Spritzabstand von 70 – 90 mm gemessen werden. Eine weitere Erhöhung der Spritzabstände führte zu einer Abnahme der Partikeltemperaturen. Das Pulver AMO 313 Ext zeichnete sich dabei durch die höchsten Partikeltemperaturen, teilweise  $\sim 600^\circ\text{C}$ , aus. Der Unterschied zwischen AMO 281 I und AMO 318 I war geringfügig und die höhere Stromstärke bei AMO 318 I führte zu keinen Änderungen der Partikeltemperatur. Außerdem sind die relativ großen Ungenauigkeiten bei einem Spritzabstand von 60 mm zu berücksichtigen. Diese ergaben sich aus der Beeinflussung durch den heißen Kern des Plasmas aufgrund des geringen Abstandes zwischen Brenner und Messgerät. Um die Entstehung der hohen Temperaturen des Pulvers AMO 313 Ext zu verstehen, war es nötig, sich mit der Partikelstruktur und der Korngrößenanalyse unter Ultraschall zu beschäftigen.

In Tabelle 21 und Tabelle 22 sind die Korngrößenverteilungen der drei verwendeten Pulver mit und ohne Ultraschallbehandlung dargestellt. Für die beiden in Jülich hergestellten Pulver zeigen die Messungen mit 3minütigem Ultraschalleinsatz und ohne Ultraschall nur geringfügige Änderungen der Partikeldurchmesser. Das Pulver AMO 281 I ist feiner als das Pulver AMO 318 I. Das Pulver AMO 313 Ext scheint hingegen durch den Ultraschall fragmentiert worden zu sein (zusätzliches Maxima in der Verteilung, Tabelle 21). Eine eventuelle Ursache ist die gröbere Partikelstruktur (größere Primärpartikel), die sich aus den Mikrostrukturbildern und den dort erkennbaren unaufgeschmolzenen Partikeln ableiten lässt [Abb. 29], [Abb. 31]. Der Zusammenhalt der Primärpartikel ist geringer. Das Pulver AMO 313 Ext ist nach Zersetzung deutlich feiner als die beiden anderen Pulver. Daher erklären sich auch seine höheren Partikeltemperaturen. Es wird weniger Energie benötigt, um die Partikel aufzuschmelzen. Eventuell wurden diese feinen Partikel in den Accuraspray-Messungen überbewertet.

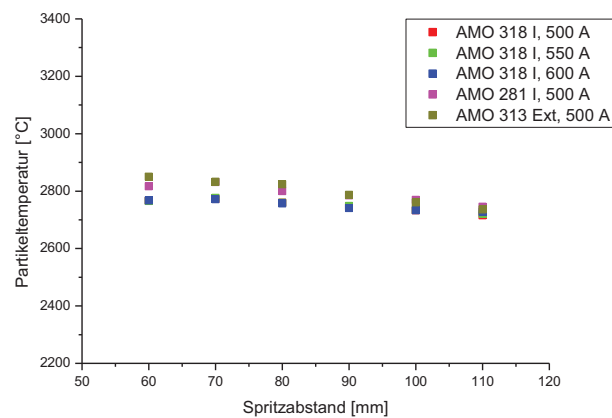


**Tabelle 21:** Vergleich der Korngrößenanalysen AMO 281 I, AMO 313 Ext mit und ohne Ultraschall.**Tabelle 22:** Vergleich der Korngrößenanalysen AMO 318 I mit und ohne Ultraschall.

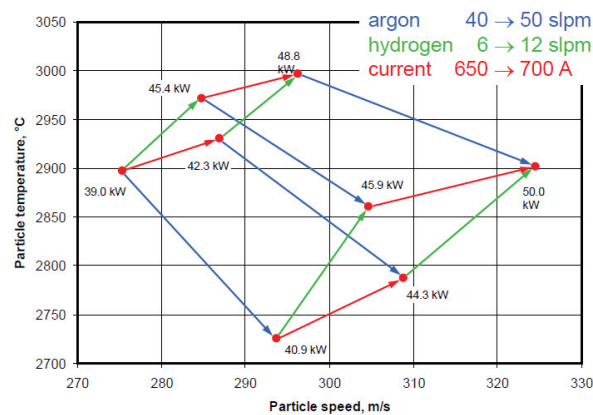
Zur Überprüfung des sehr geringen Einflusses der Veränderung der Stromstärke auf die Partikeltemperatur und die hohen Temperaturen für das Pulver AMO 313 Ext wurden DPV-Messungen durchgeführt [Abb. 110]. Dieses System misst Einzelpartikeltemperaturen und Einzelpartikelgeschwindigkeiten im Gegensatz zum Accuraspray-System bei welchem die Partikeltemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten in einem Messvolumen, errechenbar aus dem Durchmesser von 3 mm und der Länge 25 mm, gemessen werden. Es konnte festgestellt werden, dass die Veränderung der Stromstärke bei AMO 318 I nur geringen Einfluss



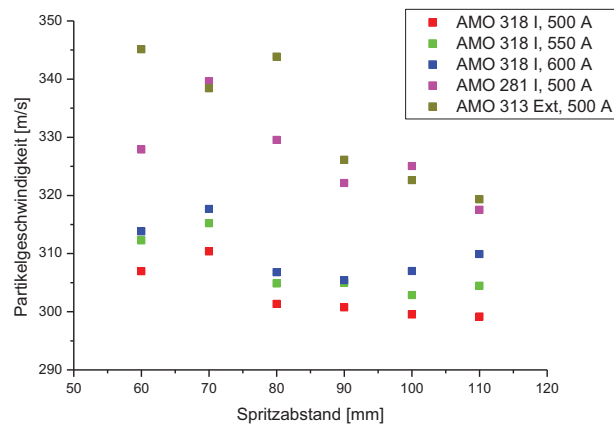
( $\pm 10^\circ\text{C}$ ) auf die Partikeltemperatur [Abb. 111], hingegen einen größeren Einfluss auf die Partikelgeschwindigkeit [Abb. 113] ausübt (max. Unterschied 10 m/s). In einer internen Parameterstudie analog zu Mauer et al. [120] über den Einfluss der Gasströme und der Stromstärke auf Partikeltemperatur und Partikelgeschwindigkeit [Abb. 112] konnte dieses Erkenntnis ebenfalls nachgewiesen werden. Das Pulver AMO 313 Ext zeichnete sich bei der vorliegenden Messmethode durch geringere Partikeltemperaturen, als in den Accuraspray-Messungen, aus. Außerdem nahm die Temperatur aller untersuchten Pulver mit zunehmendem Spritzabstand, wenn auch nur geringfügig, ab.



**Abb. 111:** DPV-Messungen der Partikeltemperaturen für AMO 318 I, AMO 281 I und AMO 313 Ext (Skala dient zum besseren Vergleich mit den Accuraspray-Messungen aus Abb. 110).

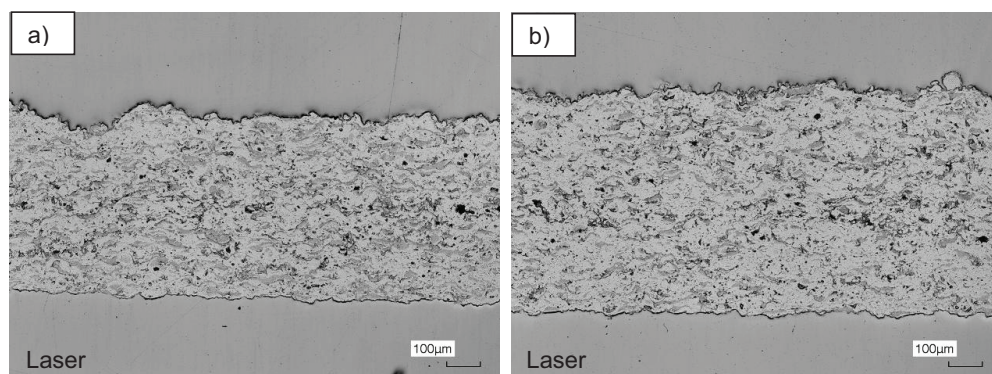


**Abb. 112:** Interne Parameterstudie an industriellem YSZ-Pulver über den Einfluss von Gasfluss und Stromstärke auf Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur, F4-Brenner.

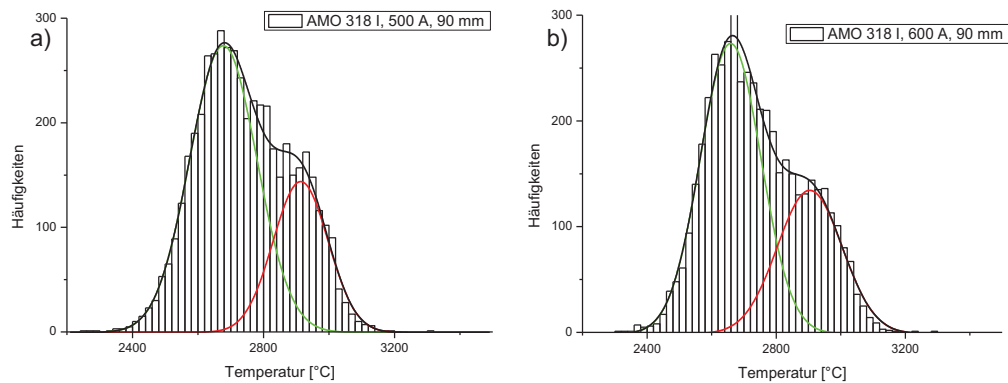


**Abb. 113:** DPV-Messungen der Partikelgeschwindigkeiten für AMO 318 I, AMO 281 I und AMO 313 Ext.

Nach den erhaltenen Erkenntnissen wurden jeweils eine Schicht mit dem Pulver AMO 318 I und einer Stromstärke von 500 A bzw. 600 A und 90 mm Spritzabstand hergestellt (bei 90 mm Spritzabstand - höhere Partikeltemperaturen in der Accuraspray-Messung). Ziel war es, die Mikrostruktur für die Zyklertests zu verbessern, d. h. den Anteil unaufgeschmolzener Partikel und den Porenanteil zu senken. Die Schicht mit 600 A Stromstärke [Abb. 114] enthält trotz der etwa gleichen Beschichtungstemperatur [Abb. 111] augenscheinlich etwas weniger unaufgeschmolzene Partikel. Eventuell beruht dies auf den leicht höheren Partikelgeschwindigkeiten (+~5 m/s) bei Beschichtung mit 600 A. Anhand der Häufigkeitsverteilungen [Abb. 115] lässt sich zusätzlich als Erklärung ableiten, dass der Anteil der Partikel mit Temperatur oberhalb der Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur bei Verwendung von 600 A höher war, als bei Beschichtung mit 500 A.



**Abb. 114:** Mikrostruktur a) AMO 318 I, 500 A, 90 mm, b) AMO 318 I, 600 A, 90 mm. Die Schicht mit 600 A Stromstärke enthält trotz der etwa gleichen Beschichtungstemperatur augenscheinlich etwas weniger unaufgeschmolzene Partikel.



Xc1 2677+/-5  
A1 70322+/-2964 (70 % an Gesamtfläche)  
Xc2 2913+/-11

Xc1 2659+/-5  
A1 64583+/-3150 (65 % an Gesamtfläche)  
Xc2 2904+/-10

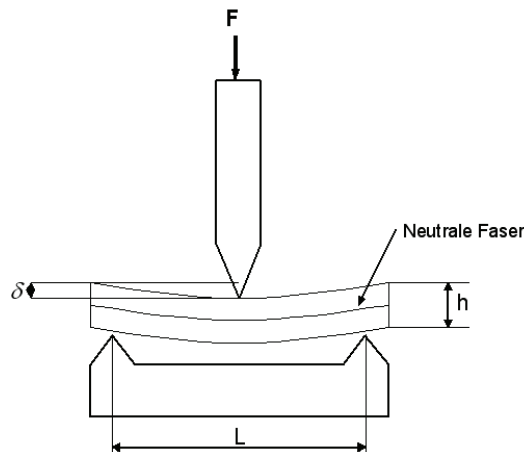
A2 30304+/-2793 (30 % an Gesamtfläche)

A2 34092+/-3212 (35 % an Gesamtfläche)

**Abb. 115:** Häufigkeitsverteilung von AMO 318 I a) bei 500 A und b) 600 A sowie jeweils 90 mm Spritzabstand. Anhand der Häufigkeitsverteilungen lässt sich ableiten, dass der Anteil der heißeren Partikel bei Verwendung von 600 A höher war, als bei Beschichtung mit 500 A. Der Anteil ist jeweils mit A2 gekennzeichnet.

### 11.3 Drei-Punkt-Biegeversuche

Zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls der Mg-Al-Spinell-Schichten wurden 3-Punkt-Biegeversuche [Abb. 116] bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, wobei für eine Temperatur drei bis fünf unterschiedliche Lasten angewandt wurden.

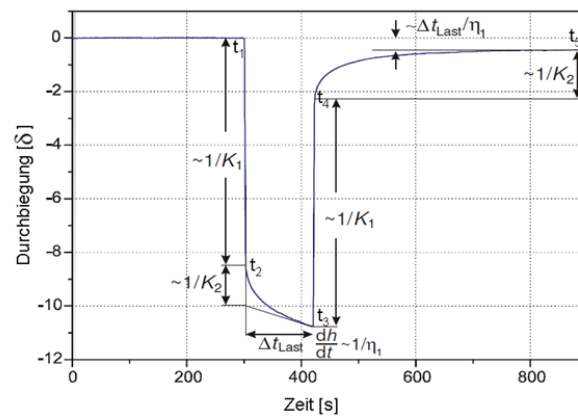


**Abb. 116:** Schematische Anordnung beim 3-Punkt-Biegeversuch ( $L=12\text{ mm}$ ) [82].

Abb. 117 zeigt eine typischerweise beobachtete Materialantwort beim Aufbringen der Last. In der Abbildung ist die Last  $F$  und die gemessene Durchbiegung  $\delta_{\text{Biegung}}$  als Funktion der Zeit dargestellt. Mehrere Bereiche sind erkennbar: Nach einem Lastwechsel gibt die Probe eine unmittelbar elastische Antwort (von  $t_1$  nach  $t_2$  und von  $t_3$  nach  $t_4$ ). Diese Größe ist proportional zum E-Modul ( $K_1$ ). Nach dem Lastauftrag erfolgt ein sich verlangsamendes Kriechen, von  $t_2$  nach  $t_3$ , dieses geht im Idealfall in ein konstantes, viskoses (newtonsches) Kriechen über. Das viskose Kriechen wird durch das Ende des Lastbereichs bei  $t_3$  beschrieben. Die Größe ist umgekehrt proportional zur Viskosität  $\eta_1$ . Ein Teil des Kriechens ist jedoch reversibel, dies bedeutet, dass nach der Lastlösung am Zeitpunkt  $t_4$  die Durchbiegung langsam wieder zurückgeht. Der Ursprungswert wird allerdings nicht mehr erreicht. Die sich ergebende Differenz entspricht der plastischen Verformung des Körpers [82].

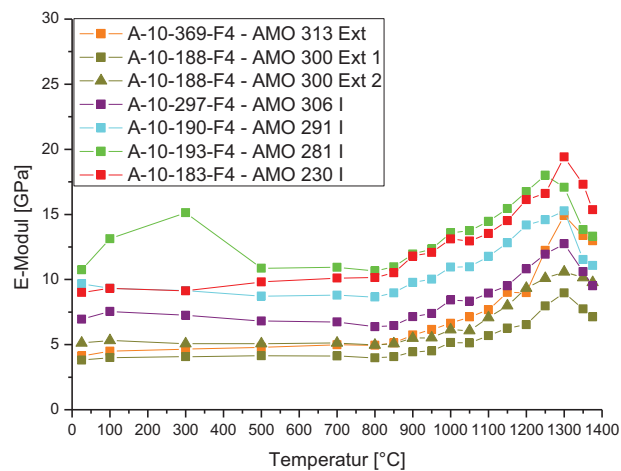
Die 3-Punkt-Biege-Experimente wurden im Gerätetyp Setaram – Setsys 16/18 in Kombination mit einer 3-Punkt-Biegeeinrichtung in einem geschlossenen Ofen durchgeführt. Hierzu wurden freistehende Mg-Spinell-Schichten mit einer Probenlänge von 15 mm und einer Probenbreite von ca. 4 mm verwendet. Die Mg-Spinell-Schichten wurden, über eine mit Kante endende Korundstange, mit maximal 1,47 N belastet.

Zur E-Modul-Bestimmung an YSZ-Schichten in Abhängigkeit von Mikrostruktur und Temperatur siehe [107].



**Abb. 117:** Typischer Verlauf der Last mit der Zeit und die als Antwort resultierende Durchbiegung des Materials;  $t_1$ : Einsetzender Lastauftrag;  $t_2$ : Abgeschlossener Lastauftrag;  $t_3$ : Einsetzende Lastlösung;  $t_4$ : Abgeschlossene Lastlösung,  $t_5$ : Ende des aufgezeichneten Zyklus [82].

In Abb. 118 sind die E-Modul-Werte in GPa für die Mg-Spinell-Schichten gegen die Temperatur in °C aufgetragen. Es zeigt sich eine große Varianz zwischen den E-Modul-Werten aus den unterschiedlichen Pulvern. Für die Spannungsberechnungen aus 7.5 wurde ein Wert von 20 GPa verwendet.

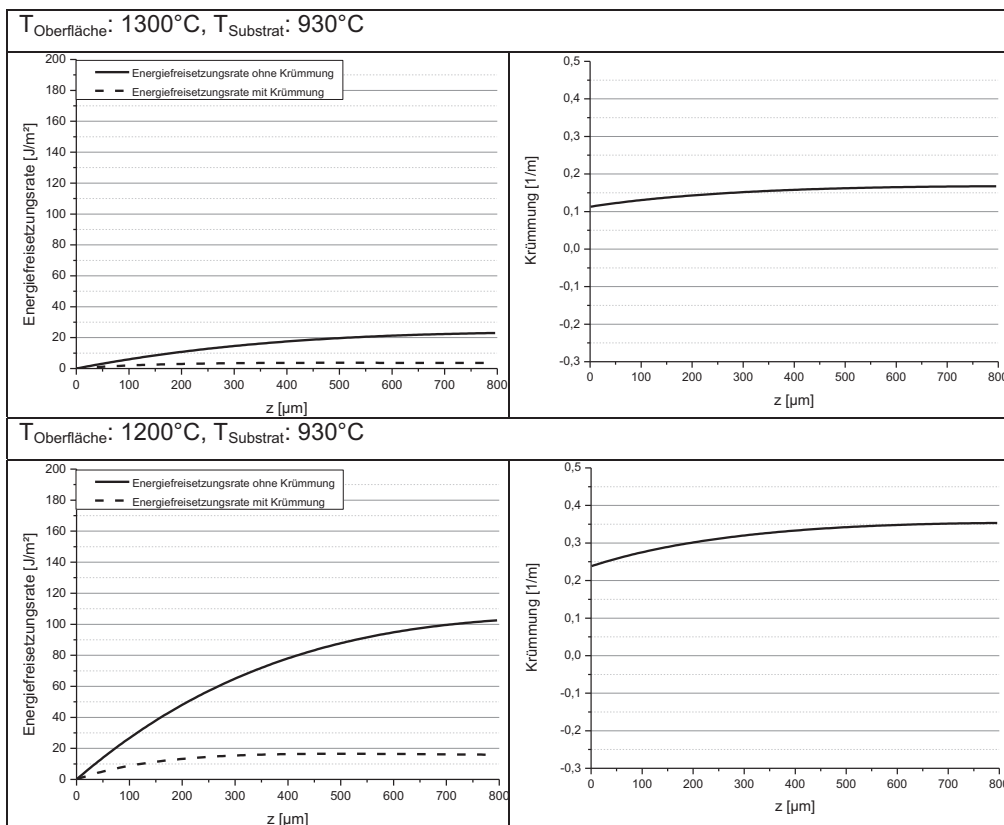


**Abb. 118:** E-Modul der Mg-Al-Spinell-Schichten aus Pulver mit erhöhtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt.

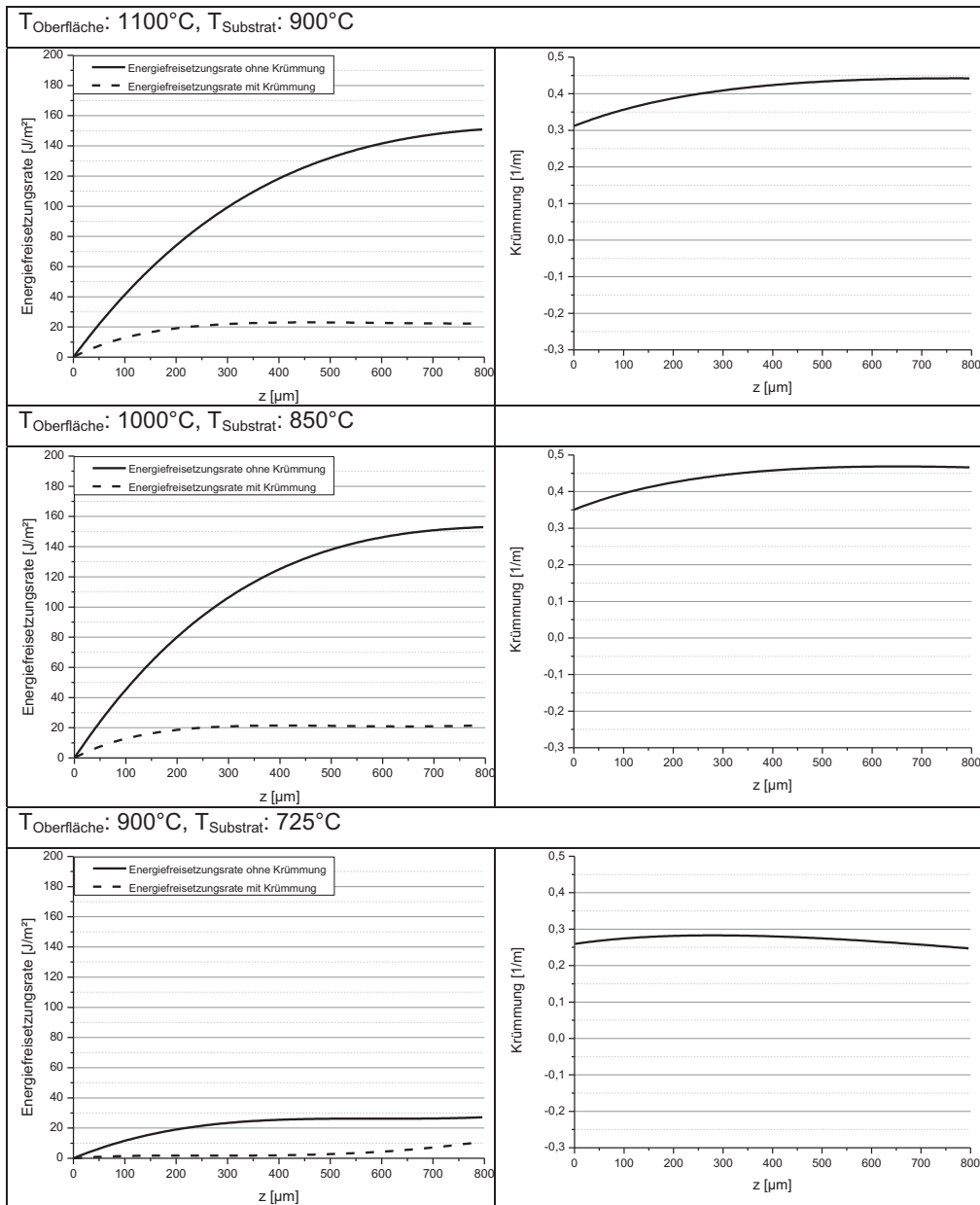
### 11.4 Energiefreisetzungsraten, Spannungen: Inconel738-System, WHIPOX-System

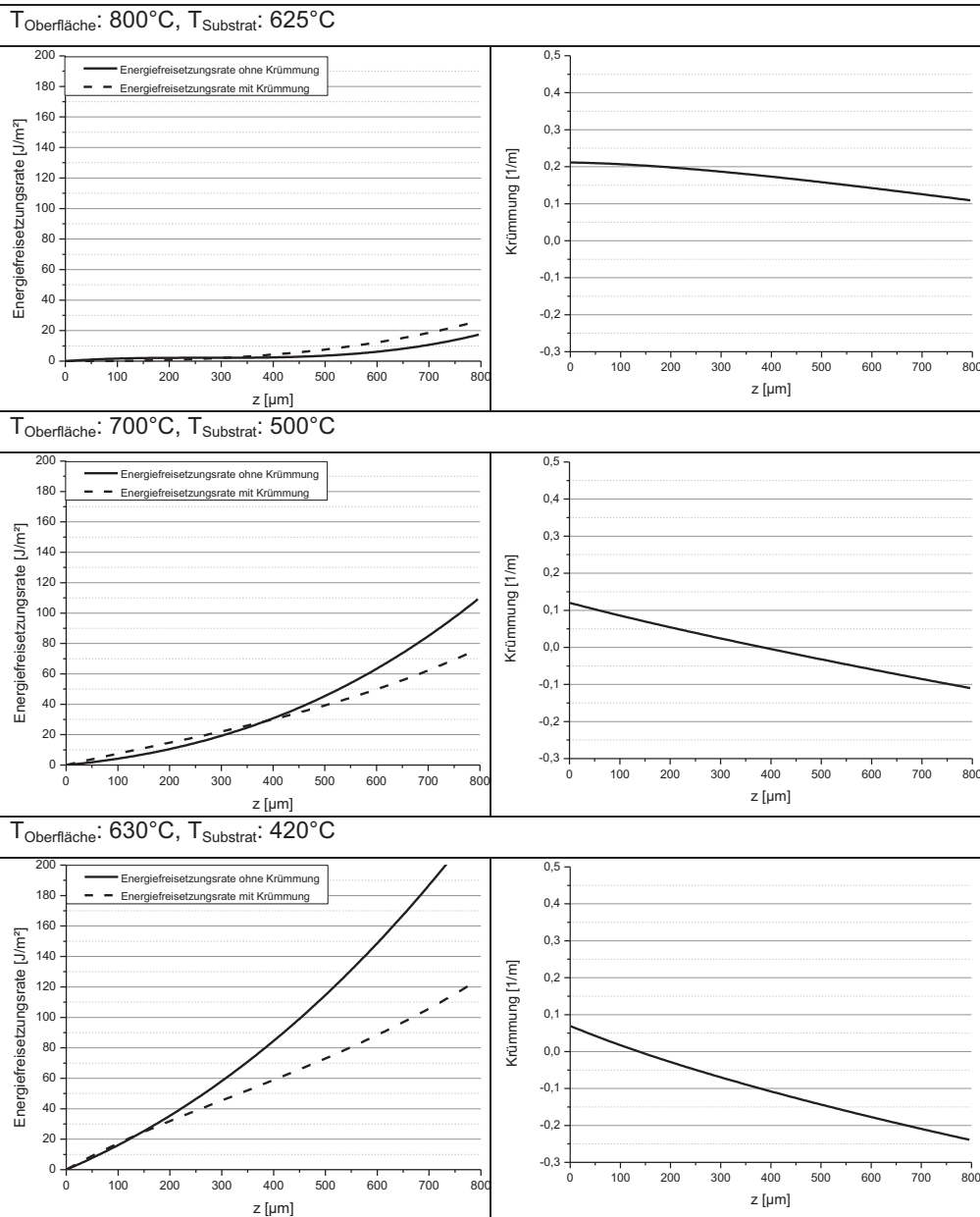
In diesem Kapitel sind die Energiefreisetzungsraten und Spannungen mit und ohne Berücksichtigung der Krümmung bei unterschiedlichen Dicken der dichten Schicht aufgetragen. In den Spannungsberechnungen wird jeweils die Spannung an der Ober- und Unterseite der dichten Mg-Al-Spinell-Schicht angegeben. Die Berechnungen erfolgten für das Inconel738- und das WHIPOX-Substrat während der Abkühlung aus dem spannungsfreien Zustand bei Hochtemperatur. Die Temperaturen wurden dem Programm TZstatistics entnommen. Dieses Programm zeichnet die Temperaturen für Oberfläche (Pyrometer) und Substrat (Thermoelement) während der Zyklierung auf.

**Inconel738-Substrat (x-Achse: der Berechnung zu Grunde liegende Dicke der dichten Schicht)**

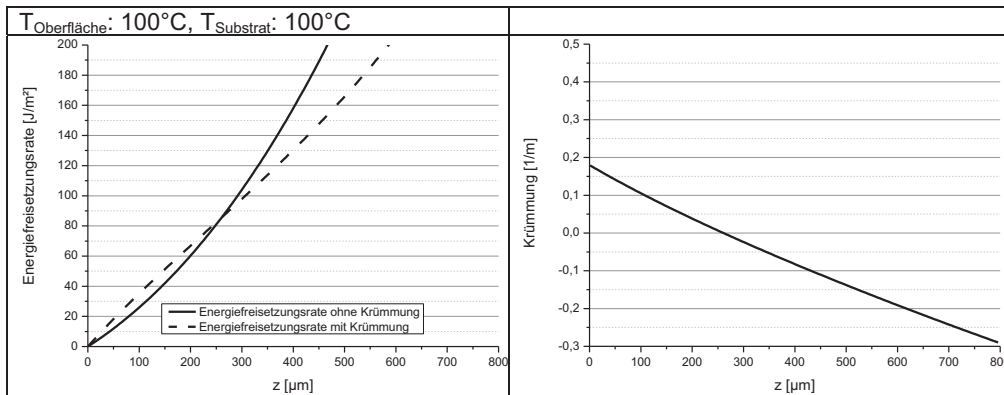


## 11 Anhang

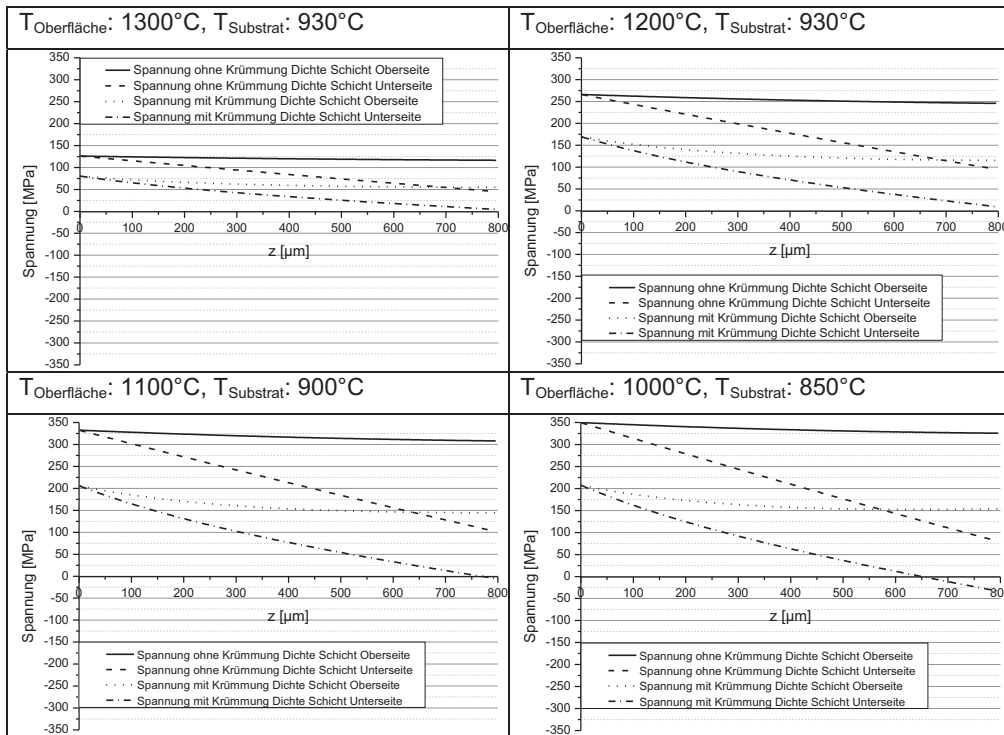


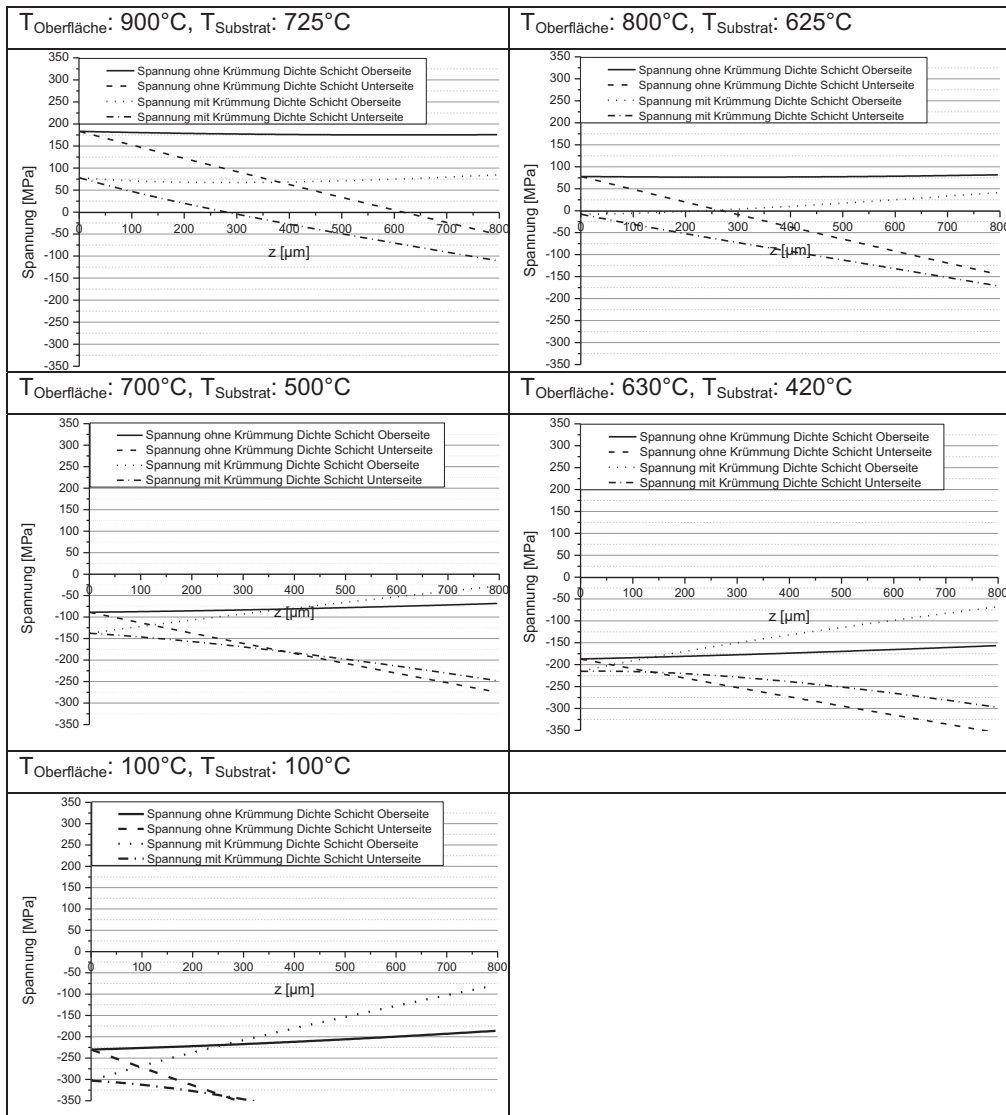


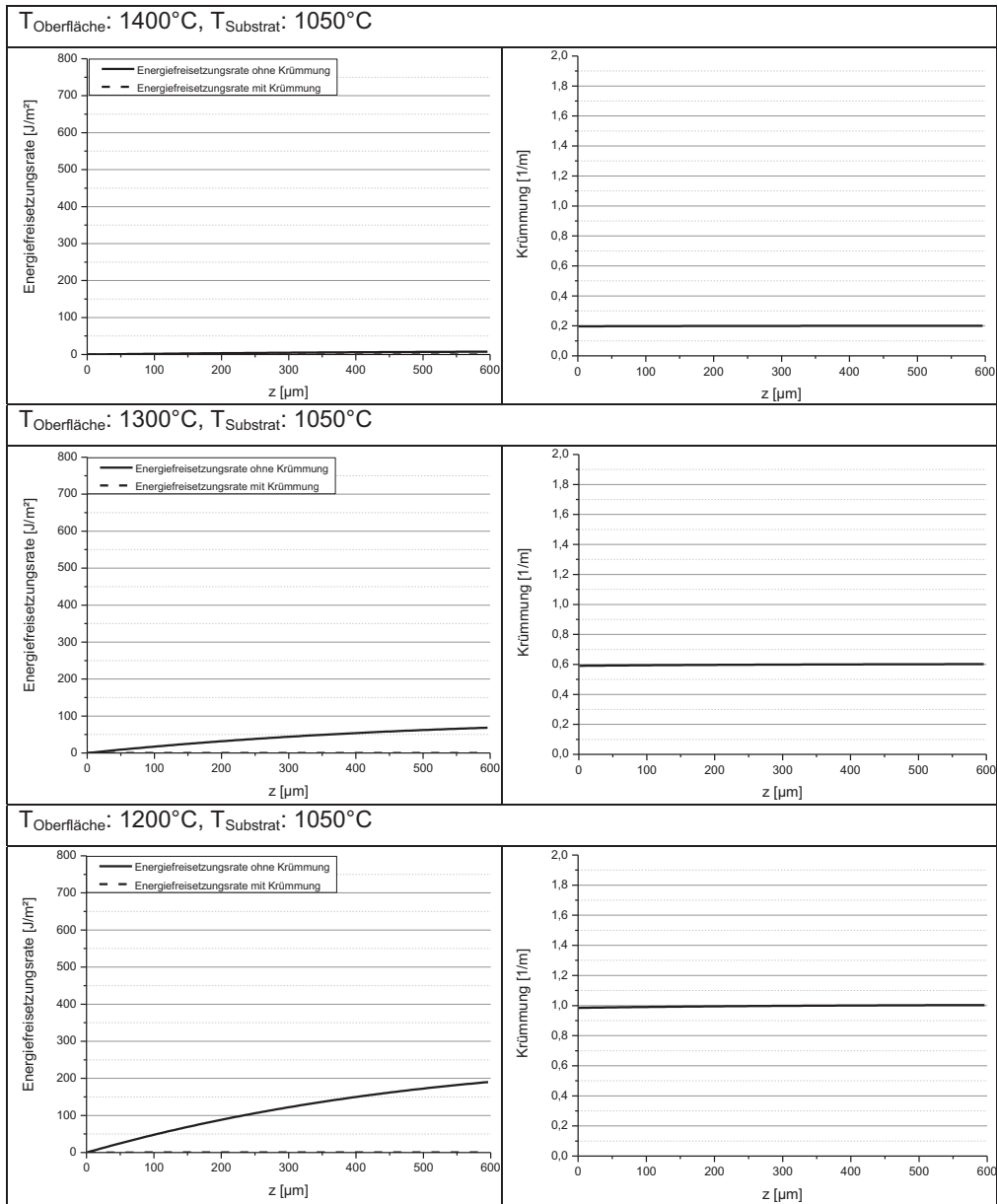


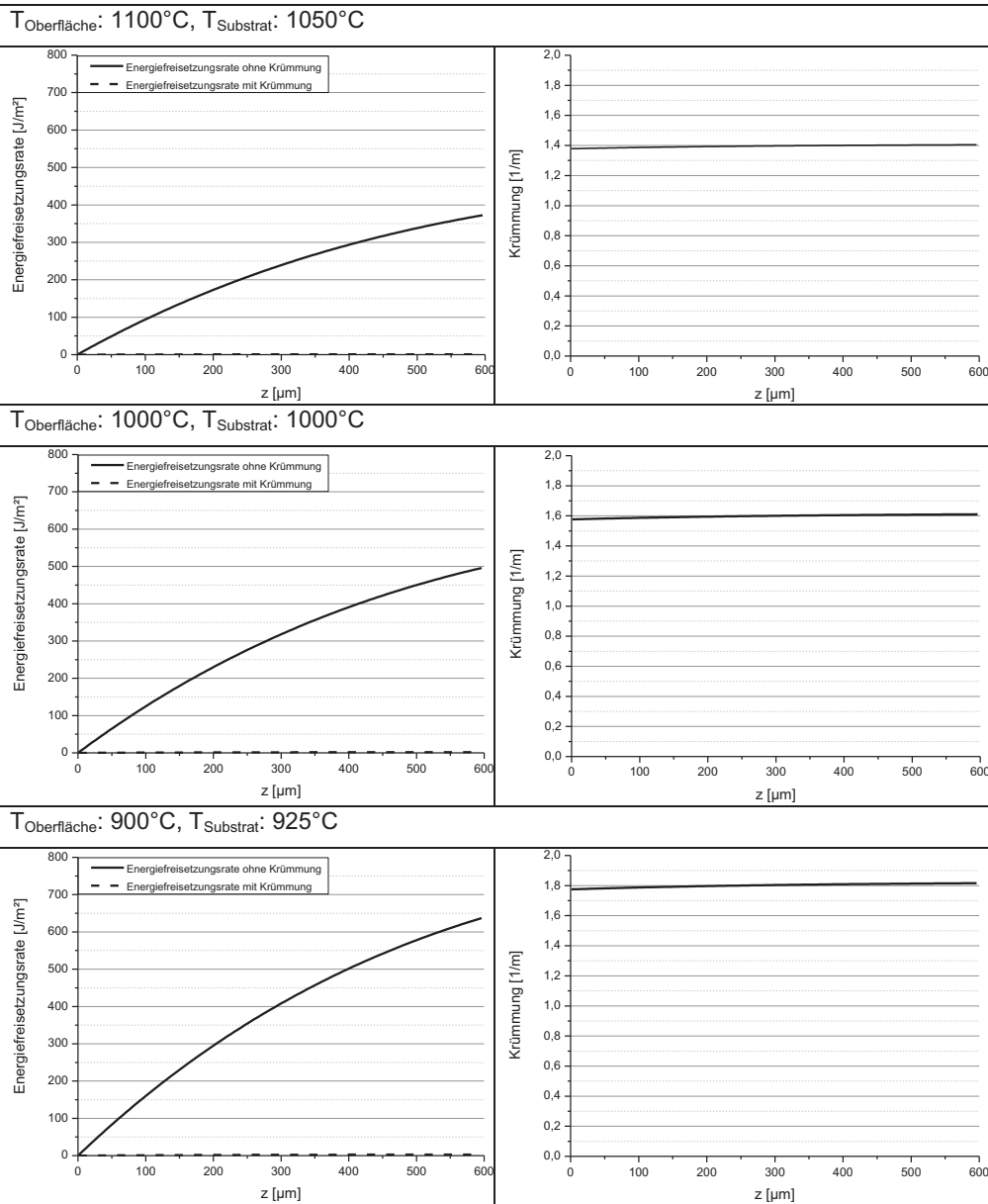


## Spannung

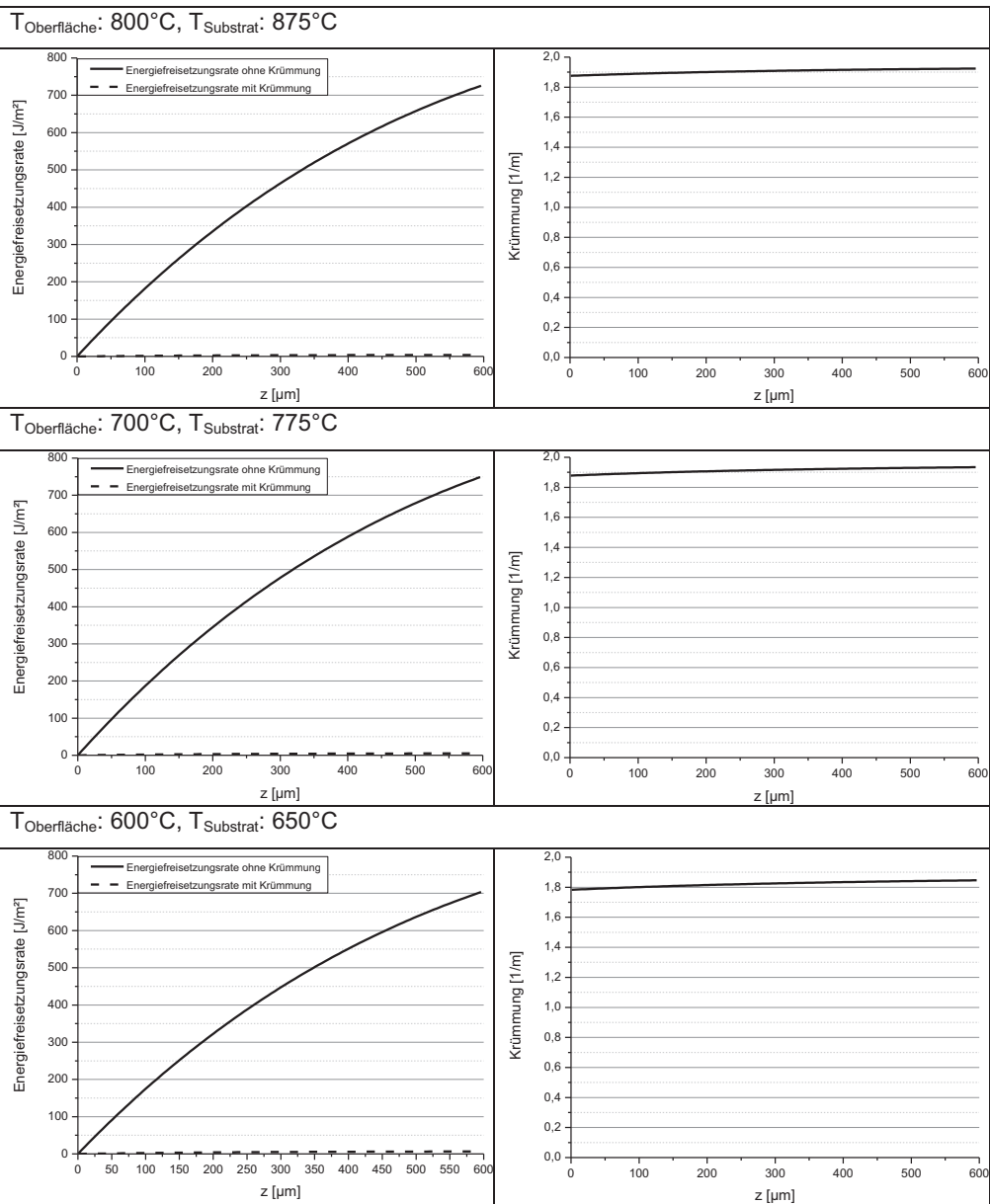


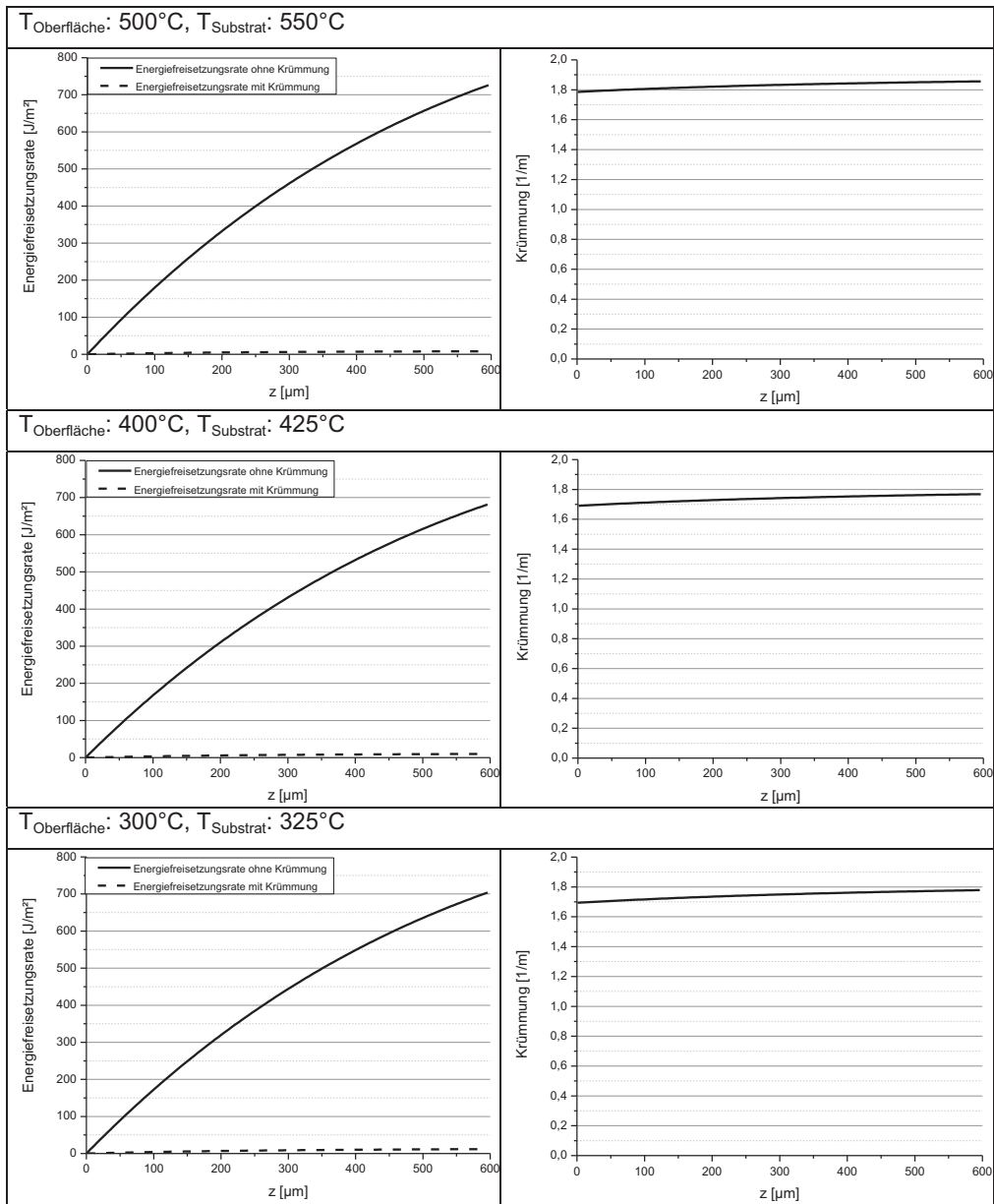


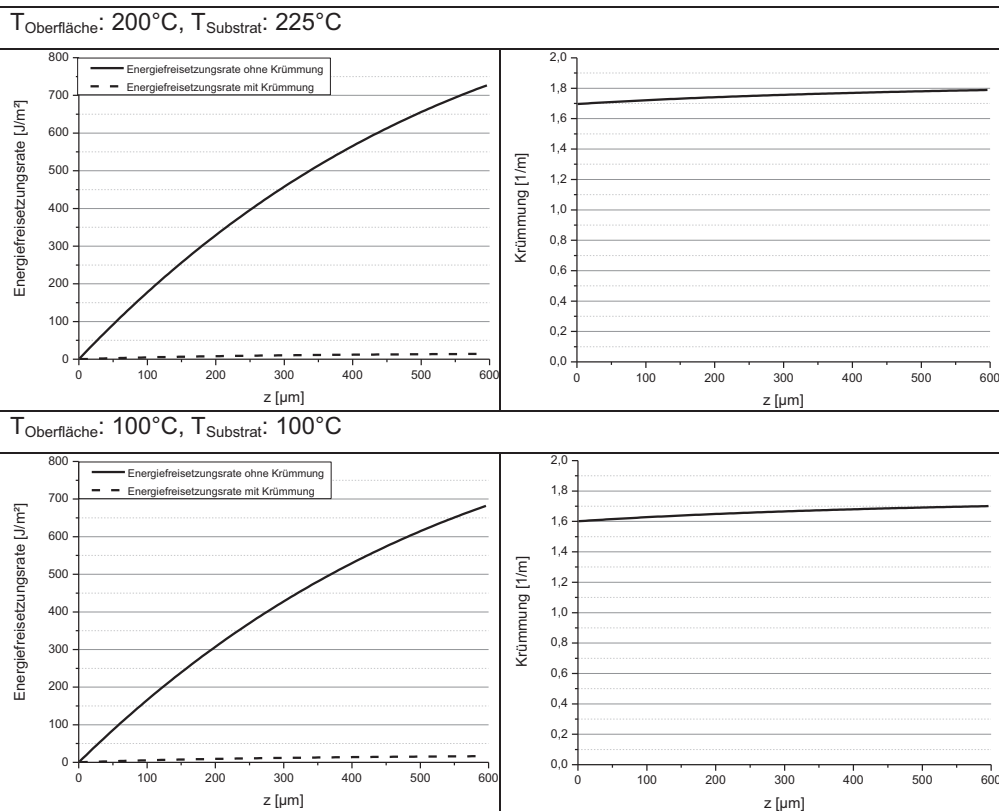
**WHIPOX-Substrat (x-Achse: der Berechnung zu Grunde liegende Dicke der dichten Schicht)**



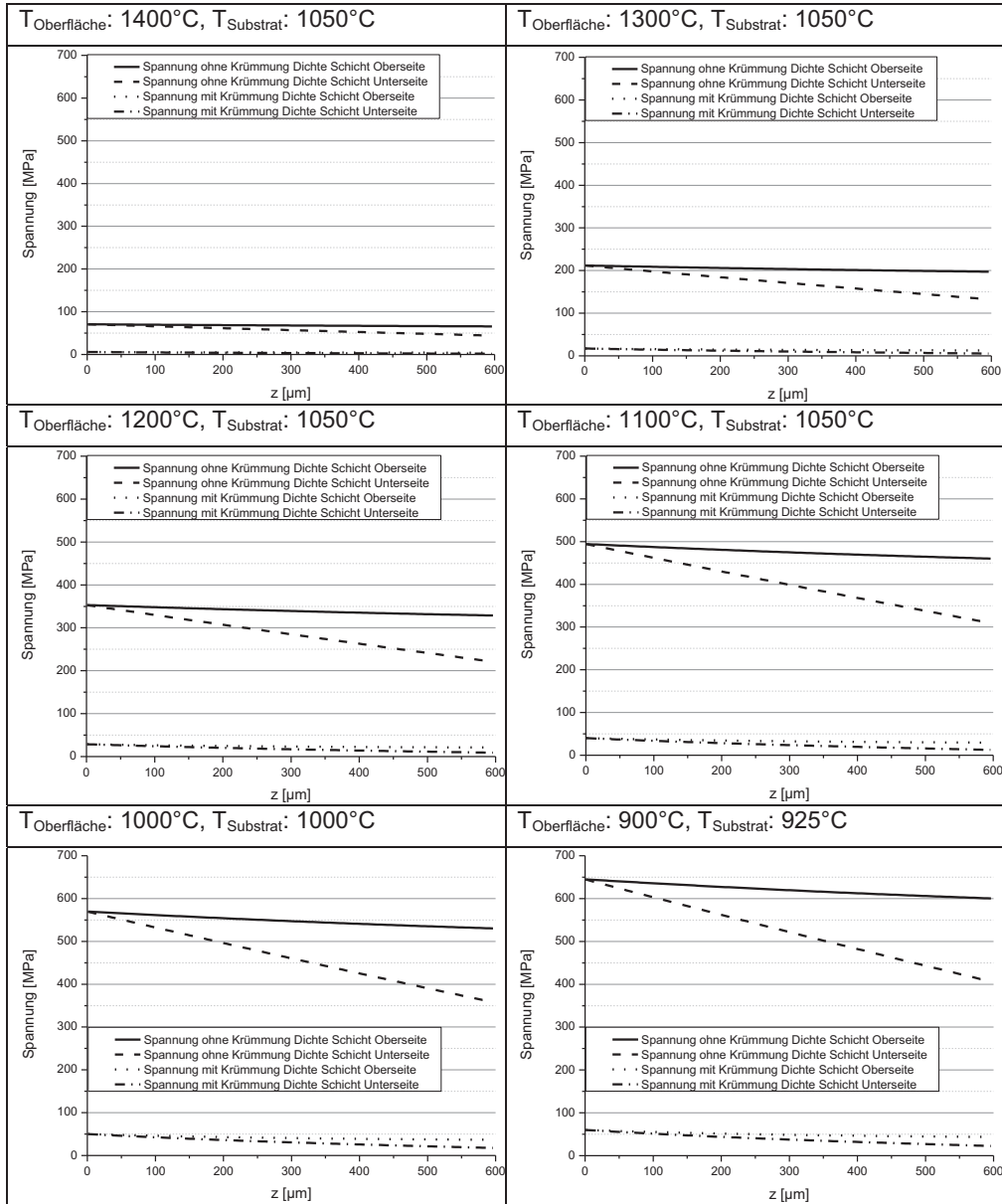
## 11 Anhang



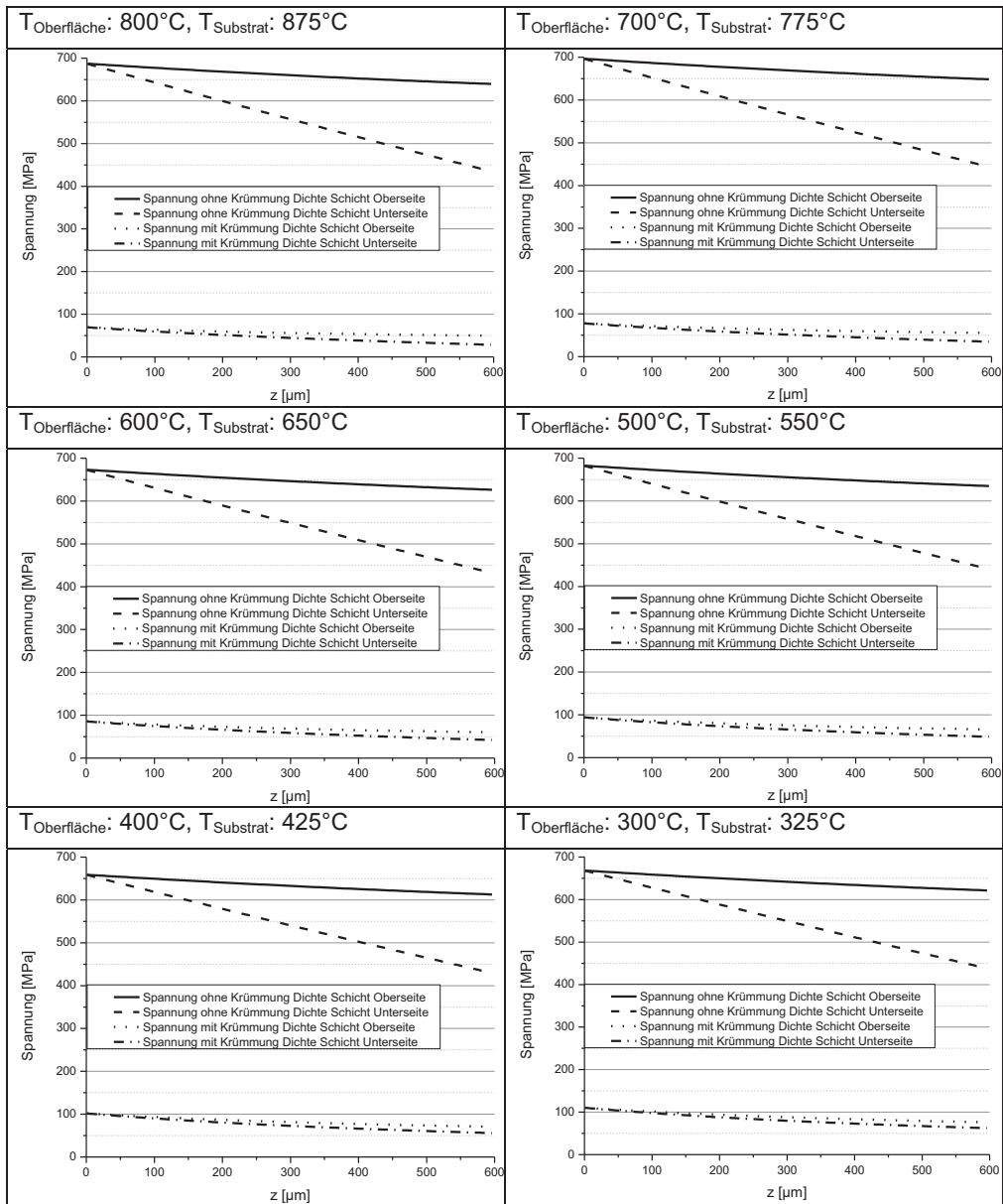


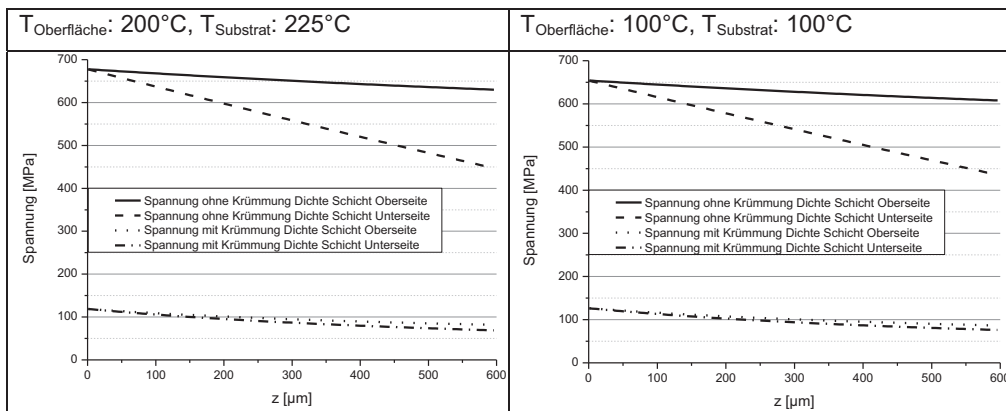


## Spannung











## Danksagung

Diese Arbeit entstand am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) des Forschungszentrums Jülich GmbH während meiner Tätigkeit als Doktorandin. Ich bedanke mich bei allen Kollegen für die Zusammenarbeit und Zeit am Institut.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Detlev Stöver für die Betreuung der Arbeit und sein stetiges Interesse an meiner Arbeit. Prof. Dr. Robert Vaßen danke ich für die herausfordernde Aufgabenstellung, die Betreuung der Arbeit und die Übernahme des Zweitreferates. Herrn Prof. Dr. Tobias Fieback danke ich für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Frau Dr. Tanja Wobst danke ich für Betreuung meiner Arbeit in den ersten zwei Jahren.

Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. Hans Peter Buchkremer, Dr. Doris Sebold, Sigrid Schwarz-Lückge, Marie-Theres Gerhards, Michaela Andreas, Andrea Hilgers, Hiltrud Moitroux, Mark Kappertz, Dr. Daniel Mack, Nicole Adels, Volker Bader, Dr. Werner Fischer, Mirko Ziegner, Berthold Coenen, Ralf Laufs, Frank Vondahlen, Karl-Heinz Rauwald, Fred Oellers, Gerd Mattonet, Dr. Mario Schweda und Dr. Georg Mauer für Ihre stets kompetente und hilfsbereite Unterstützung zur Erlangung in dieser Arbeit gezeigter Ergebnisse. Hannelore Rütter, Vicky Rostin, Marianne Meyer, Marlene Pionke und Stefan Weitz danke ich für die administrative Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorandenkollegen Christian Nordhorn und Dr. Robert Mücke für die Unterstützung bei Berechnungen mit Maple und Mathematica.

Meinen jetzigen und ehemaligen Bürokollegen Dr. Maria Ophelia Jarligo, Dr. Alexandre Guignard, Martin Wolf, Nadin Schlegel und Dr. Iradayam Arul Raj gilt ein großes Dankeschön für Diskussionen rund um Arbeit und Privatleben.

Zudem bedanke ich mich bei allen Doktorandenkollegen, die mich in meiner Zeit am IEK-1 begleitet haben.

Die Arbeit entstand im Rahmen des HolisTurb (holistic turbine) Projektes. Ich danke dem Projektpartner Rolls-Royce Deutschland (Dr. Susanne Gebhard, Dr. Dan Roth-Fagaraseanu) und dem BMWi (Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie) für die finanzielle Unterstützung.

Der größte Dank gilt jedoch meiner Familie für ihre jahrelange Unterstützung während meiner gesamten Ausbildungszeit und meinem Freund Erwan für seine große Geduld und Unterstützung.



Band / Volume 152

**Keramiken und Keramikkombinationen zur Feinstpartikelabscheidung mit Hilfe thermisch induzierter Potentialfelder und Elektronenemissionen**

D. Wenzel (2012), XXV, 155 pp

ISBN: 978-3-89336-820-4

Band / Volume 153

**Bildung von sekundären Phasen bei tiefengeologischer Endlagerung von Forschungsreaktor-Brennelementen – Struktur- und Phasenanalyse**

A. Neumann (2012), 329 pp

ISBN: 978-3-89336-822-8

Band / Volume 154

**Coupled hydrogeophysical inversion for soil hydraulic property estimation from time-lapse geophysical data**

M. Cho Miltin (2012), xi, 79 pp

ISBN: 978-3-89336-823-5

Band / Volume 155

**Tiefentschwefelung von Flugturbinenkraftstoffen für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen**

Y. Wang (2012), 205 pp.

ISBN: 978-3-89336-827-3

Band / Volume 156

**Self-consistent modeling of plasma response to impurity spreading from intense localized source**

M. Koltunov (2012), V, 113 pp.

ISBN: 978-3-89336-828-0

Band / Volume 157

**Phosphorsäureverteilung in Membran-Elektroden-Einheiten dynamisch betriebener Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**

W. Maier (2012), VI, 105 pp.

ISBN: 978-3-89336-830-3

Band / Volume 158

**Modellierung und Simulation von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**

M. Kvesic (2012), ix, 156 pp.

ISBN: 978-3-89336-835-8

Band / Volume 159

**Oxidation Mechanisms of Materials for Heat Exchanging Components in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-containing Gases Relevant to Oxy-fuel Environments**

T. Olszewski (2012), 200 pp.

ISBN: 978-3-89336-837-2

Band / Volume 160

**Ice Crystal Measurements with the New Particle Spectrometer NIXE-CAPS**

J. Meyer (2013), ii, 132 pp.

ISBN: 978-3-89336-840-2

Band / Volume 161

**Thermal Shock Behaviour of Different Tungsten Grades  
under Varying Conditions**

O. M. Wirtz (2013), XIV, 130 pp.

ISBN: 978-3-89336-842-6

Band / Volume 162

**Effects of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  on structure and functional aspects  
of the microflora in agricultural used soils**

B. Niedrée (2013), XII, 92 pp.

ISBN: 978-3-89336-843-3

Band / Volume 163

**Lidar observations of natural and volcanic-ash-induced cirrus clouds**

C. Rolf (2013), IX, 124 pp.

ISBN: 978-3-89336-847-1

Band / Volume 164

**CO<sub>2</sub>-Abscheidung, -Speicherung und -Nutzung:**

**Technische, wirtschaftliche, umweltseitige und gesellschaftliche Perspektive**

**Advances in Systems Analysis 2**

Kuckshinrichs, W.; Hake, J.-F. (Eds.) (2012), iv, 354 pp.

ISBN: 978-3-89336-850-1

Band / Volume 165

**Interest Mediation and Policy Formulation in the European Union**

**Influence of Transnational Technology-Oriented Agreements on European Policy  
in the Field of Carbon Capture and Storage**

**Advances in Systems Analysis 3**

Schenk, O. (2013), XIII, 253 pp.

ISBN: 978-3-89336-852-5

Band / Volume 166

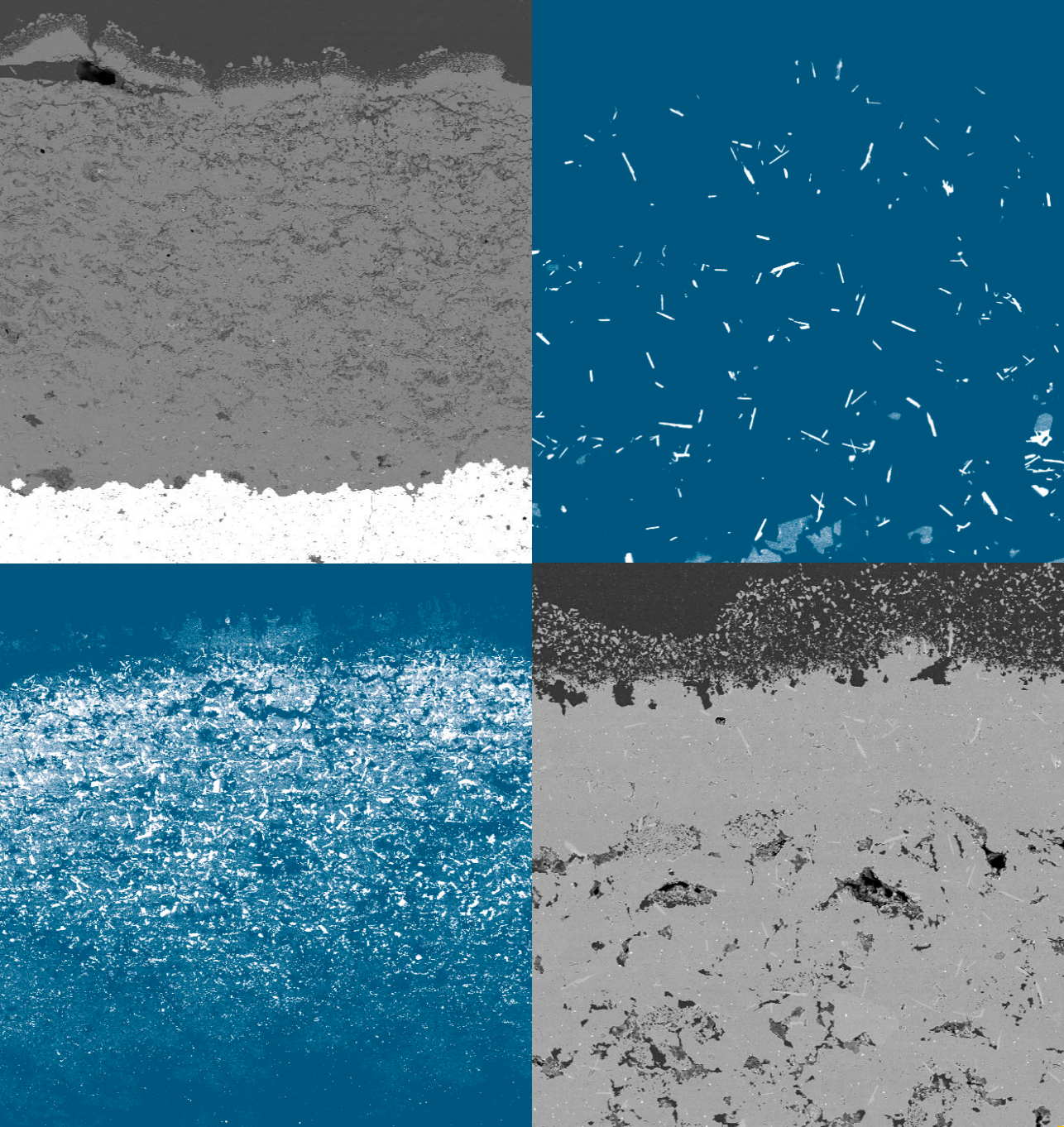
**Versagensverhalten plasmagespritzter Mg-Al-Spinell-Schichten  
unter Thermozyklierung**

Ebert, S. M. (2013), X, 173 pp.

ISBN: 978-3-89336-853-2







**Energie & Umwelt / Energy & Environment**  
**Band / Volume 166**  
**ISBN 978-3-89336-853-2**

 **JÜLICH**  
FORSCHUNGSZENTRUM